

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean DELAPLACE

Ingénieur Civil de la Métallurgie et des Mines

PREMIÈRE THÈSE

“Étude de la trempe et du revenu à la température ordinaire d'alliages Uranium-chrome, Uranium-fer et Uranium-molybdène à faible teneur en élément d'alliage”

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la faculté

“ Application des radioéléments à la détermination des épaisseurs et des densités ”

¹⁹⁵⁹
Soutenues le 24 Septembre devant la Commission d'Examen

MM. FAIVRE

¹⁹⁵⁹
Président

AUBRY

DUVAL

RENARD

} Examineurs.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean DELAPLACE

Ingénieur Civil de la Métallurgie et des Mines

PREMIÈRE THÈSE

“ Étude de la trempe et du revenu à la température ordinaire d'alliages Uranium-chrome,
Uranium-fer et Uranium-molybdène, à faible teneur en élément d'alliage ”

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

“ Application des radioéléments à la détermination des épaisseurs et des densités ”

Soutenues le 24 Septembre devant la Commission d'Examen

MM. FAIVRE Président.

AUBRY	}	Examineurs.
DUVAL		
RENARD		

UNIVERSITÉ DE NANCY – FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION

Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs Honoraires :

MM. DARMOIS, GUTTON, CROZE, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MAL-LEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, OLMER, DODE, GAUTHIER

Maîtres de Conférences Honoraires :

MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM. CORNUBERT, Chimie organique
CHEVALLIER, Physique
URION, Chimie biologique
DELSARTE, Analyse supérieure
REMY, Zoologie
ROUBAULT, Géologie
M. N. , Chimie Industrielle
VEILLET, Biologie animale
ECHEVIN, Botanique
WAHL, Chimie organique industrielle
BARRIOL, Chimie théorique
BIZETTE, Physique
GUILLIEN, Electronique

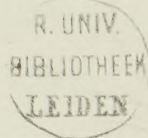
MM. GIBERT, Chim. phys. électrochimie
HERVE, Calcul dif. intégral
LEGRAS, Mécanique rationnelle
DAVID, Chimie biologique
BOLFA, Minéralogie
NICLAUSE, Chimie
FAIVRE, Physique Appliquée
AUBRY, Chimie minérale
COMOLET, Mécanique physique
DUVAL, Génie chimique
COPPENS, Radiogéologie
LIONS, Meth. math. physique
FRUHLING, Physique M. P. C.

Maîtres de Conférences

MM. WERNER, Botanique
GAYET, Physiologie
MANGENOT, Phytopathologie
GARNIER, Agronomie
BRUHAT, Mathématiques générales
SADRAN, Géochimie
CHAPON, Chimie biologique
HADNI, Physique
Mme ROIZEN, Physique
MM. SUHNER, Physique
HILLY, Géologie de la Lorraine
MALAPRADE, Chimie

MM. REGNIER, Physico-chimie
LE GOFF, Génie chimique
KERN, Minéralogie
WEPPE, Minéralogie Appliquée
LERMUSIAUX, Physique
BERNARD, Géologie
ARAGNOL, Mathématiques (propéd.)
BONVALET, Mécanique appliquée
BASTICK, Chimie
RENARD, Physique théorique et nucléaire
CONDE, Zoologie

Secrétaire : M. LAPOINTE



INTRODUCTION

Dans ce travail nous avons cherché à mettre en évidence l'influence des conditions de refroidissement sur la nature et sur la cinétique des transformations qui se produisent pendant la trempe, puis au cours du revenu à la température ordinaire, dans quelques alliages à base d'uranium.

Nous avons étudié des alliages uranium-chrome, uranium-fer, uranium-molybdène, à faible teneur en élément d'alliage, élaborés au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay par la section de Monsieur Cabane auquel nous adressons nos plus sincères remerciements.

Grâce à de nouvelles techniques d'analyse thermique simple et de dilatométrie de trempe, nous avons saisi les transformations, parfois très rapides, qui se produisent au cours du refroidissement dans ces alliages que nous trempions, dans différents milieux, depuis les domaines β ou γ . L'étude du revenu à la température ambiante que nous avons suivi par diffraction des rayons X, dilatométrie isotherme et microcinématographie, nous a permis de mettre en évidence plusieurs transformations. En particulier, nous avons suivi la décomposition de la phase β retenue par trempe et montré que la vitesse de refroidissement est un facteur important de la cinétique de cette décomposition.

Nous espérons que le refroidissement très rapide de l'uranium faiblement allié depuis le domaine γ nous permettrait d'obtenir une transformation directe $\gamma \longrightarrow \alpha$. Cet espoir a été déçu et nous avons constaté que, même aux vitesses de refroidissement les plus élevées, la phase β apparaît au cours de la trempe.

La comparaison du comportement des alliages uranium-chrome, uranium-fer et uranium-molybdène, s'est révélée très féconde aussi bien pour l'étude expérimentale que dans l'interprétation des résultats ; tel phénomène difficile à saisir dans un alliage prédomine dans un autre.

Nous rassemblons dans un même chapitre l'étude des alliages uranium-chrome et celle des alliages uranium-fer dont les propriétés sont assez voisines. Dans un autre chapitre, nous décrivons les transformations des alliages uranium-molybdène.

Notre exposé sera divisé en trois parties :

- Premier chapitre : Appareillage et méthodes.
- Deuxième chapitre : Alliages uranium-chrome et uranium-fer.
- Troisième chapitre : Alliage uranium-molybdène.

Nous exprimons notre respectueuse gratitude à Monsieur René Faivre, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique, Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, qui nous a dirigé dans ces recherches, pour les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné. Nous adressons nos plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs Aubry, Duvalet Renard qui ont accepté de faire partie de notre Jury de Thèse.

Que Monsieur le Haut Commissaire à l'Energie Atomique et Monsieur l'Administrateur Général du C.E.A. veuillent bien trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude pour l'aide matérielle qu'ils nous ont si généreusement accordée. C'est grâce à cette aide que nous avons pu mener ce travail à bonne fin.

Nous exprimons également toute notre reconnaissance à Monsieur Salesse, Chef du Département de Métallurgie et Chimie Appliquée et à Monsieur Cabane Chef de la Section de Métallurgie Chimique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour l'accueil bienveillant qu'ils nous ont toujours réservé.

Nous sommes heureux de remercier nos camarades du Laboratoire et plus particulièrement Monsieur Bigot avec qui nous avons collaboré amicalement. Nos remerciements vont également à Monsieur Baumann pour son important travail photographique et micrographique ainsi qu'aux Techniciens du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique.

PREMIER CHAPITRE

APPAREILLAGE ET MÉTHODES

I - FABRICATION DES ALLIAGES -

Les alliages nous sont fournis par la section de Monsieur Cabane du Département de Métallurgie et Chimie Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Ils ont été élaborés soit dans un four à arc, soit dans un four de fusion et coulée sous vide.

La teneur des lingots en élément d'alliage est déterminée par analyse chimique ou déduite de la composition de la charge. Les analyses chimiques sont effectuées dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique.

II - USINAGE DES ECHANTILLONS -

Après découpage dans le lingot brut de coulée, les échantillons sont usinés au tour. Pour éviter l'inflammation des tournures d'uranium, toutes les opérations d'usinage sont effectuées sous un arrosage abondant de l'échantillon.

Nous utilisons des échantillons cylindriques de trois types :

- Echantillons destinés à l'étude dilatométrique :
diamètre : 3mm ; longueur 30 mm
- Echantillons destinés à l'étude micrographique ou à la diffraction des rayons X :
diamètre 4 ou 8 mm ; longueur 10 mm.

L'échantillon est percé à l'une de ses extrémités d'un trou coaxial de 1,5 mm de diamètre, taraudé sur une longueur de 5 mm.

III - DESCRIPTION DU FOUR DE TREMPE -

Principe. Nous utilisons le dispositif de trempe déjà décrit par R. Bigot et R. Faivre (1) : l'échantillon est maintenu fixe ; le bac de trempe, lié au four, se substitue à lui grâce à un mouvement de translation verticale dont la durée est inférieure à une seconde.

Le trou coaxial percé dans l'échantillon permet la mise en place d'un couple thermoélectrique, en contact direct avec le métal et isolé du milieu de trempe. L'immobilité de l'échantillon et du couple thermoélectrique assure une liaison thermique parfaite entre eux pendant toute la durée de la trempe. La durée du mouvement de translation et la profondeur d'immersion sont parfaitement définies, ce qui rend l'expérience trempe tout à fait reproductible.

Un important perfectionnement apporté à ce dispositif par R. Bigot, permet le chauffage sous vide de métaux aussi oxydables que le fer ou l'uranium et leur trempe en atmosphère d'argon (2).

La force électromotrice du couple thermoélectrique, convenablement amplifiée, est appliquée aux bornes de déviation verticale d'un oscillographe cathodique à tube électrostatique ; les déviations horizontales du faisceau sont obtenues par un balayage lié au temps. Grâce à un appareil qui photographie l'écran, on obtient directement la courbe température-temps qui caractérise le refroidissement de trempe de l'échantillon. L'oscillographe cathodique, dépourvu pratiquement d'inertie, permet la mesure des

grandes vitesses de refroidissement. De plus les déviations enregistrées sont indépendantes de la résistance extérieure du circuit, ce qui permet d'utiliser des couples à souder et fils très fins, doués d'une inertie très faible.

Description. Le dispositif de trempe (figures 1 et 2) se compose d'un ensemble mobile verticalement (four électrique - enceinte de chauffage sous vide - bac de trempe - pompe à diffusion) et d'un ensemble fixe, solidaire du bâti, supportant l'échantillon et permettant le passage des fils du couple thermoélectrique.

Pendant la période de chauffage, l'ensemble mobile est maintenu en position basse par deux crochets. A l'instant choisi pour effectuer la trempe, l'opérateur libère le four à l'aide d'un déclencheur à commande électrique qui efface les crochets. Une surcharge communiquée à l'ensemble mobile l'accélération convenable. Puis cette surcharge est libérée et l'ensemble mobile est animé d'un mouvement uniforme. Freiné en fin de course, l'ensemble mobile est verrouillé en position haute par deux cliquets. La durée totale du mouvement est inférieure à une seconde.

Ensemble mobile (figure 1). L'enceinte de chauffage sous vide est constituée d'un tube réfractaire de sillimanite (9) refroidi à ses extrémités par deux tores de refroidissement (6). Sur le tore inférieur s'adapte une vanne à tiroir (15) étanche au vide. Sur le tore supérieur est fixée une cloche (11) dans laquelle sont aménagées trois ouvertures. Les deux ouvertures latérales mettent l'enceinte de chauffage en communication l'une avec une pompe à diffusion d'huile (14), l'autre avec une jauge de vide (5). La troisième ouverture permet le passage étanche et mobile d'un tube de cuivre (2), chromé extérieurement. L'étanchéité au vide est assurée, pour toute position de l'ensemble mobile, par deux joints toriques glissant à frottement doux contre le tube chromé. Le bac de trempe (10) est mis en place sous la vanne au

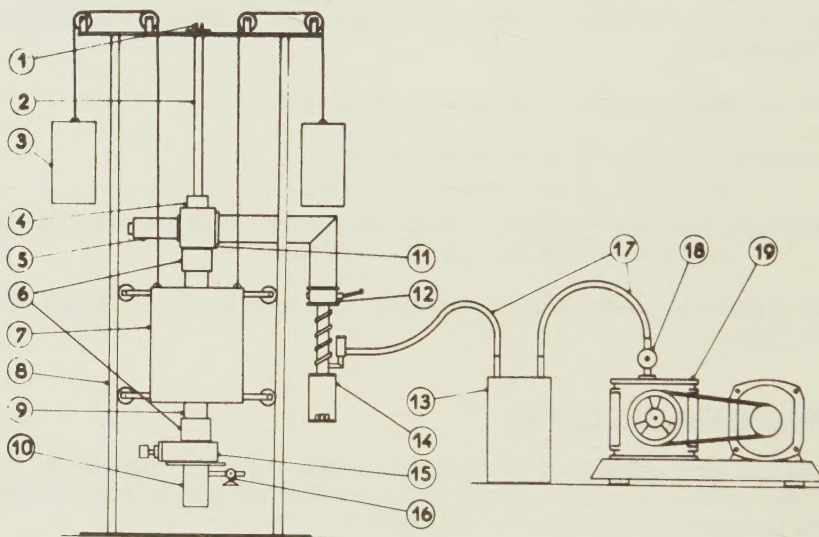


FIGURE 1 - Schéma du four de trempe, Bigot

- 1) Passage sous vide des fils du couple thermoélectrique.
- 2) Tube chromé, fixe, refroidi par circulation d'eau, supportant le système de fixation de l'échantillon et permettant le passage des fils du couple thermoélectrique.
- 3) Contrepoids assurant l'équilibre de l'ensemble mobile.
- 4) Ecroû permettant le serrage des joints d'étanchéité contre le tube chromé.
- 5) Jauge de mesure du vide dans l'enceinte de chauffage.
- 6) Tores assurant le refroidissement des extrémités du tube de sillimanite et des joints d'étanchéité.
- 7) Four électrique à résistance bobinée.
- 8) Rails assurant le guidage de l'ensemble mobile au cours de son déplacement vertical.
- 9) Tube de sillimanite étanche au vide chauffé par le four à résistance.
- 10) Bac de trempe.
- 11) Cloche assurant le passage étanche et mobile du tube chromé dans l'enceinte sous vide.
- 12) Vanne permettant d'isoler l'enceinte sous vide du groupe de pompage.
- 13) Réserve de vide primaire.
- 14) Pompe à diffusion d'huile.
- 15) Vanne permettant d'isoler l'enceinte sous vide du bac de trempe.
- 16) Robinet d'entrée d'argon.
- 17) Raccord souple.
- 18) Robinet à trois voies avec entrée d'air.
- 19) Pompe à palettes.

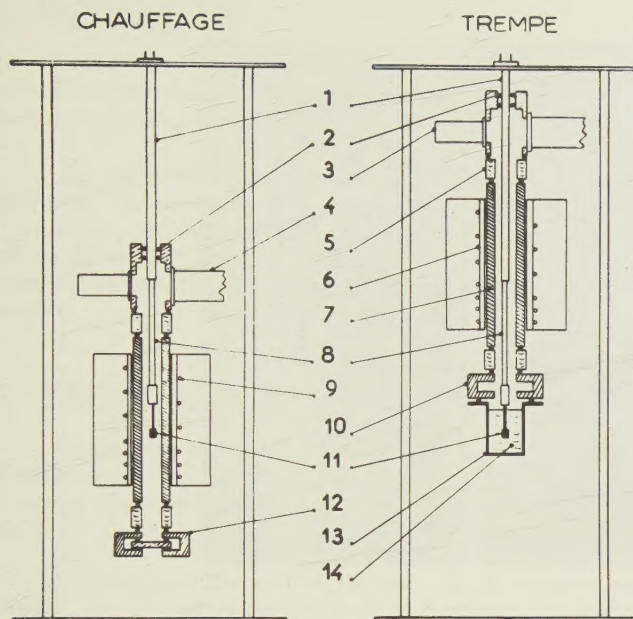


FIGURE 2 - Coupes du four de trempe en position de chauffage et en position de trempe.
 1) Tube chromé, fixe, refroidi par circulation d'eau, supportant le système de fixation de l'échantillon et permettant le passage des fils du couple thermoélectrique.
 2) Joints toriques assurant le passage étanche et mobile du tube chromé.
 3) Jauge de mesure du vide dans l'enceinte de chauffage.
 4) Tube de raccordement de l'enceinte sous vide à la pompe secondaire.
 5) Tore de refroidissement du tube de sillimanite.
 6) Tube réfractaire sur lequel est bobinée la résistance chauffante.
 7) Tube de sillimanite étanche au vide.
 8) Tube d'acier inoxydable vissé sur le tube chromé.
 9) Four électrique à résistance bobinée.
 10) Vanne à tiroir en position ouverte permettant le passage de l'échantillon.
 11) Echantillon fixé sur le tube de molybdène.
 12) Vanne à tiroir en position fermée assurant l'isolement de l'enceinte de chauffage.
 13) Bac de trempe.
 14) Liquide de trempe.

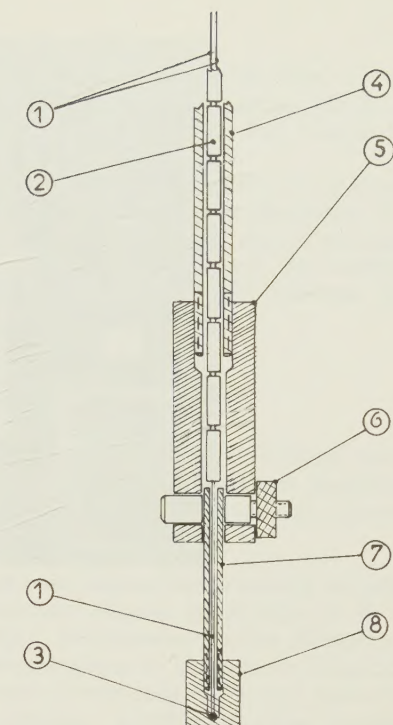


FIGURE 3 - Dispositif de suspension de l'échantillon.
 1) Fils du couple thermoélectrique.
 2) Perles de silice assurant l'isolement des fils du couple thermoélectrique.
 3) Soudure en contact avec l'échantillon.
 4) Tube d'acier inoxydable vissé sur le tube chromé.
 5) Mandrin en nickel vissé sur le tube en acier inoxydable.
 6) Ecrasement de serrage du tube de molybdène dans le mandrin.
 7) Tube de molybdène.
 8) Echantillon vissé sur le tube de molybdène.

moment de la trempe. L'enceinte de chauffage sous vide peut être isolée de la pompe à diffusion par une vanne à clapet (12). Le four électrique (7), vertical, entoure le tube de sillimanite dont il est solidaire.

Cet ensemble, monté sur quatre roues à gorge, guidé par deux rails verticaux (8) et équilibré par deux contrepoids (3), peut se déplacer de bas en haut.

Ensemble fixe (figure 3). Le tube chromé, refroidi par circulation d'eau, est fixé au bâti par son extrémité supérieure. Il se prolonge par le tube en acier inoxydable (4) à l'extrémité duquel est vissé un mandrin de nickel (5). Le tube de molybdène (7) supportant l'échantillon (8) est bloqué dans le mandrin à l'aide de l'écrou (6). Les fils du couple thermoélectrique (1), isolés par des perles de silice (2) passent à l'intérieur de ces différents tubes pour aboutir dans la masse de l'échantillon. Dans toute la région où ils peuvent se toucher, les fils du couple sont protégés par une mince pellicule d'oxyde qui réalise un isolement suffisant. Cette couche d'oxyde est obtenue en portant les fils dans une flamme. La soudure (3) est en contact direct avec le métal. La sortie des fils du couple se fait à l'extrémité supérieure du tube chromé par un passage étanche au vide.

Dispositif de pompage (figure 1). Une pompe à palettes à deux étages maintient un vide primaire dans la réserve de vide (13). La pompe à diffusion d'huile (14), montée sur le four, est en communication avec la réserve de vide par le raccord souple (17). La pression résiduelle dans l'enceinte de chauffage, qui peut être mesurée à tout moment au moyen de la jauge de vide (5), reste inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure au cours du traitement thermique.

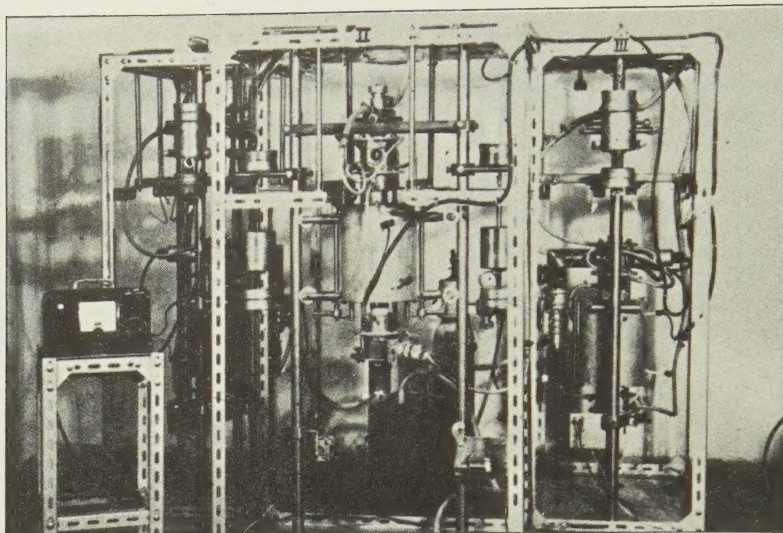


FIGURE 4 - Ensemble des fours de trempe.

Installation de trempe (figure 4). Elle comprend trois fours du type que nous venons de décrire. La réserve de vide primaire est commune à l'ensemble des fours. Un stabilisateur électronique de tension alimente ces fours sous une tension suffisamment constante pour que leur température soit stabilisée à $\pm 1^\circ\text{C}$ près environ. Un millivoltmètre enregistreur à 6 directions permet d'enregistrer les courbes de chauffage et de contrôler la qualité de la régulation. La température de chaque four est réglée à l'aide d'un alternostat.

IV - DISPOSITIF DE MESURE ET D'ENREGISTREMENT -

Nous utilisons le couple chromel-constantan dont la force électromotrice est de 61 mV à 800°C . La soudure, effectuée à l'arc électrique sur des fils de 3/10 ou même de 2/10 de mm de diamètre, a une masse de l'ordre du milligramme.

La force électromotrice du couple est appliquée, après amplification, aux plaques de déviation verticale du tube électrostatique d'un oscillographe cathodique. Les plaques de déviation horizontale sont reliées au dispositif de balayage. Sur l'écran on enregistre les variations de la force électromotrice du couple en fonction du temps.

La tension d'alimentation de l'oscillographe est stabilisée au moyen d'un régulateur magnétique extérieur et d'une lampe fer hydrogène incorporée. L'amplificateur est un amplificateur continu à trois étages dont la sensibilité maximum est de 14 mV par cm sur l'écran. La fréquence de balayage est d'un parcours de l'écran par seconde environ.

L'enregistrement de l'ordonnée du spot pour deux forces électromotrices connues permet d'étalonner l'axe des températures avant chaque trempe. Nous utilisons d'une part une force électromotrice nulle, d'autre part la force électromotrice fournie par le couple du four. On mesure directement cette dernière à l'aide d'un potentiomètre. La modulation de l'intensité du spot par le secteur assure l'étalonnage de l'axe des temps.

L'enregistrement photographique des courbes est effectué sur film 24×36 mm. Les clichés obtenus sont agrandis dans le rapport $\times 10$. Le tracé des tangentes à ces courbes expérimentales permet une mesure précise des vitesses de refroidissement.

V - MANIPULATION -

Après avoir fixé l'échantillon à son support, on fait le vide dans l'enceinte du four. Lorsqu'une pression inférieure à 1.10^{-4} mm de mercure est atteinte à froid, on met le four en chauffe. Cette période de chauffe dure quatre heures. On maintient ensuite la température constante pendant huit à douze heures.

Au moment de la trempe, on fixe le bac de trempe sous la vanne, puis on le remplit d'argon sous pression. On isole le four du groupe de pompage à l'aide de la vanne à clapet. On ouvre lentement la vanne à tiroir. Le four se remplit d'argon Nertal sans que le liquide de trempe s'évapore. Après quelques minutes, la température de l'échantillon, légèrement modifiée par l'introduction d'argon, se stabilise. La force électromotrice correspondante est mesurée au moyen d'un potentiomètre. On effectue alors la trempe.

VI - MESURE DES VITESSES DE REFROIDISSEMENT -

La trempe jusqu'à la température ordinaire a été effectuée dans un des milieux de trempe suivants : argon gazeux, huile de silicone, solution aqueuse d'acétate d'ammonium, solution aqueuse concentrée de chlorure de potassium, eau, solution aqueuse diluée de chlorure de potassium, saumure chlorure de sodium + glace.

L'allure de la courbe dérivée de la courbe de refroidissement dépend de la nature du milieu de trempe, de la température de départ et des dimensions de l'échantillon (figure 5). R. Bigot et R. Faivre ont déjà effectué une étude complète de l'influence de ces facteurs (1). Pratiquement nous définirons chaque trempe par la vitesse de refroidissement mesurée à 668°C , température de l'équilibre $U\beta \rightleftharpoons U\alpha$. Le tableau 1 donne les vitesses de refroidissement ainsi mesurées et évaluées en $^{\circ}\text{C}$ par seconde, dans les trempes effectuées à partir du domaine gamma (800°C) ou du domaine β (750°C) avec des échantillons de 3 mm de diamètre et 30 mm de longueur.

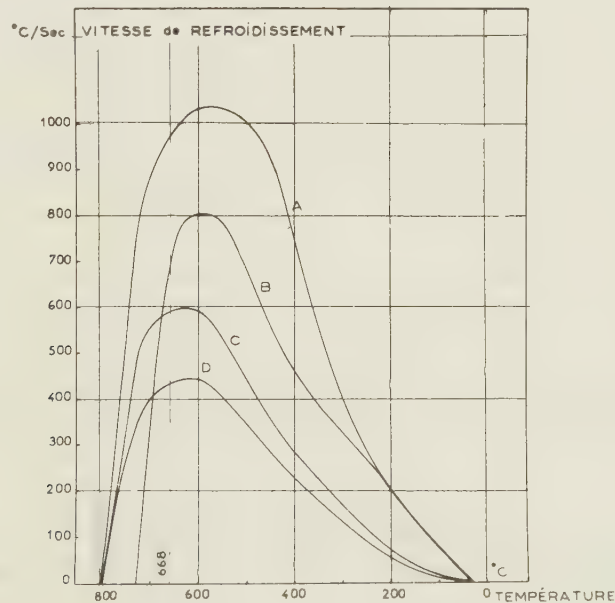


FIGURE 5 - Variations de la vitesse de refroidissement en fonction de la température.

- A) Echantillon de 3 mm de diamètre trempé dans l'eau depuis 800°C . Soudure au centre de l'échantillon.
- B) Echantillon de 3 mm de diamètre trempé dans l'eau depuis 750°C . Soudure au centre de l'échantillon.
- C) Echantillon de 8 mm de diamètre trempé dans l'eau depuis 800°C . Soudure à 1 mm de la surface inférieure.
- D) Echantillon de 8 mm de diamètre trempé dans l'eau depuis 800°C . Soudure au centre de l'échantillon.

Tableau 1

Echantillon ϕ de 3 mm Longueur de 30 mm	Vitesse de refroidissement en °C/sec. à 668°C	
	Trempe depuis le domaine β	Trempe depuis le domaine γ
- Argon gazeux	50	60
- Huile de silicone	100	110
- Sol. d'acétate d'ammonium	300	600
- Sol. concentrée de chlorure de potassium	400	700
- Eau	700	1 000
- Sol. diluée de chlorure de potassium	800	1 300
- Saumure chlorure de sodium + glace	900	2 000

VII - DECAPAGE ET POLISSAGE DES ECHANTILLONS -

Après trempe, on décape électrolytiquement l'échantillon, ce qui élimine à la fois le dépôt salin formé au cours de la trempe et la couche d'oxyde. Les échantillons destinés à l'étude micrographique subissent ensuite un polissage mécanique et un polissage électrolytique. Le polissage mécanique est effectué sous l'eau en évitant tout échauffement et tout choc de l'échantillon.

Voici la composition du bain de polissage électrolytique que nous avons utilisé :

- anhydride chromique : 50 grammes
- acide acétique cristallisable : 600 centimètres cubes
- eau : 60 centimètres cubes
- la tension de polissage est de 30 volts ; sa durée de 5 à 10 minutes;

Le bain d'électrolyse est agité de façon continue à l'aide d'un agitateur magnétique. L'électrolyte en contact avec l'échantillon est constamment renouvelé. La cellule d'électrolyse est refroidie par circulation d'eau.

Après polissage, l'échantillon est abondamment lavé à l'eau, à l'alcool, puis séché.

VIII - DETERMINATION DE LA NATURE DES PHASES EN PRESENCE -

Nous avons identifié les phases obtenues après trempe ou après revenu par diffraction des rayons X en utilisant une chambre de Seeman-Bohlin associée à un monochromateur à lame de quartz courbe. Nous utilisons la radiation $K\alpha_1$ du fer ($\lambda_{Fe K\alpha_1} = 1,93207 \text{ \AA}$). La valeur élevée du coefficient d'absorption de l'uranium et la nécessité d'altérer le moins possible l'échantillon, nous a conduit à opérer par réflexion. Nous avons utilisé une incidence de 37° qui permet d'observer le cliché de Debye-Scherrer entre des angles de Bragg de 28° et 77° .

Pendant l'exposition, l'échantillon cylindrique est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe. Les temps de pose sont de l'ordre de 20 heures.

Tableau 2

URANIUM α Groupe spatial C m c m = D_{2h}^{17}

a = 2,8541 Å

b = 5,8692

c = 4,9563 à 25°C

$$N_{hkl} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta$$

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>N_{hkl}</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>N_{hkl}</u>
0	2	0	0,1161	2	2	3	0,9735
1	1	0	0,1517	2	4	1	0,9962
0	2	1	0,1568	1	5	2	1,0113
0	0	2	0,1628	1	3	4	1,0353
1	1	1	0,1924	0	6	0	1,0450
0	2	2	0,2789	0	4	4	1,1157
1	1	2	0,3146	2	4	2	1,1183
1	3	0	0,3840	3	1	0	1,1338
1	3	1	0,4247	3	1	1	1,1745
0	4	0	0,4644	2	2	4	1,2584
0	2	3	0,4824	3	1	2	1,2967
2	0	0	0,4910	2	4	3	1,3218
0	4	1	0,5051	3	3	0	1,3661
1	1	3	0,5181	3	3	1	1,4068
1	3	2	0,5468	2	0	4	1,423
2	2	0	0,6071	3	1	3	1,5002
0	4	2	0,6272	3	3	2	1,5289
2	2	1	0,6478	2	4	4	1,6068
0	0	4	0,6513	3	3	3	1,7324
2	0	2	0,6538	3	1	4	1,7851
1	3	3	0,7503	4	0	0	1,9641
0	2	4	0,7674	3	3	4	2,0173
2	2	2	0,7699	4	2	0	2,080
1	1	4	0,8031	4	2	1	2,1209
0	4	3	0,8308	4	0	2	2,1269
1	5	0	0,8484	4	2	2	2,2431
1	5	1	0,8891	4	2	3	2,4466
2	4	0	0,9555				

Tableau 3

URANIUM β Groupe spatial : $P 4/m n m = D_{q_h}^{14}$ $a = 10,590 \text{ \AA}$ $c = 5,634 \text{ \AA}$ à 25°C

$$N_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{\lambda^2} = \sin^2 \theta$$

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>N_{hkl}</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>N_{hkl}</u>
5	1	0	0,2318	4	0	4	0,5129
3	2	2	0,2419	5	1	3	0,5153
5	0	1	0,2544	1	1	4	0,5218
5	1	1	0,2633	0	2	4	0,5397
0	4	2	0,2686	5	2	3	0,5421
1	4	2	0,2775	1	2	4	0,5486
4	4	0	0,2853	4	4	3	0,5688
3	3	2	0,2865	5	5	2	0,5718
5	2	1	0,2900	2	2	4	0,5753
0	1	3	0,2924	3	0	4	0,5843
1	1	3	0,3013	5	3	3	0,5867
5	3	0	0,3031	1	3	4	0,5932
4	2	2	0,3043	2	3	4	0,6199
4	4	1	0,3168	0	4	4	0,6467
2	0	3	0,3191	5	4	3	0,6491
1	2	3	0,3281	1	4	4	0,6556
5	3	1	0,3346	3	3	4	0,6645
3	4	2	0,3489	2	4	4	0,6823
5	0	2	0,3489	4	3	4	0,7269
2	2	3	0,3548	5	0	4	0,7269
5	1	2	0,3578	5	5	3	0,7293
0	3	3	0,3637	5	1	4	0,7358
1	3	3	0,3726	5	2	4	0,7626
5	2	2	0,3845	0	0	5	0,7876
5	4	1	0,3970	4	4	4	0,7894
2	3	3	0,3994	1	1	5	0,8054
4	4	2	0,4113	5	3	4	0,8072
4	0	3	0,4262	1	2	5	0,8321
5	3	2	0,4291	2	2	5	0,8589
1	4	3	0,4351	5	4	4	0,8696
5	5	0	0,4458	1	3	5	0,8767
2	4	3	0,4618	2	3	5	0,9035
5	5	1	0,4773	1	4	5	0,9392
5	4	2	0,4916	3	3	5	0,9481
0	0	4	0,5040	5	5	4	0,9499
4	3	3	0,5064	2	4	5	0,9659
5	0	3	0,5064	3	4	5	1,0105
				5	3	5	1,0907

Tableau IV

URANIUM γ Groupe spatial : $O_h^3 = Im\ 3m$ $a = 3,474 \text{ \AA}$ à 25°C

$$N_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta$$

<u>hkl</u>	<u>$h^2 + k^2 + l^2$</u>	<u>N_{hkl}</u>
110	2	0,1657
200	4	0,3314
211	6	0,4971
220	8	0,6628
310	10	0,8285
222	12	0,8843
321	14	1,1600

Les tableaux 2, 3 et 4 donnent les valeurs de $N = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta$ calculées pour les phases α , β et γ , à 25°C .

Les paramètres a et c de la phase β ont été mesurés à 25°C par Thewlis dans un alliage uranium-chrome à 1,4 at % Cr (4). La valeur à 25°C du paramètre a de la phase γ a été donnée par Wilson et Rundle à partir de mesures faites sur des alliages uranium-molybdène (5).

IX - ETUDE DU REVENU -

Nous suivons, par dilatométrie isotherme, le revenu à la température ambiante des échantillons trempés soit au moyen d'un dilatomètre électronique soit au moyen d'un dilatomètre Chévenard.

Le dilatomètre électronique comprend un capteur de déplacement Philips GM 5537, un pont de mesure Philips PR 9300, un millivoltmètre enregistreur Meci, type Speedomax (figure 6). Le capteur de déplacement est constitué d'un noyau de "Ferrocube" qui se déplace à l'intérieur d'un enroulement primaire et de deux enroulements secondaires. Le pont de mesure envoie dans l'enroulement primaire une tension alternative de fréquence 4000 c/s. Un palpeur solidaire du noyau de ferrocube transmet à celui-ci les variations de longueur de l'échantillon (figure 7). Le déplacement axial du noyau modifie le couplage entre le primaire et les deux secondaires. Les tensions dans les deux bobines secondaires varient en sens inverse. La différence entre ces deux tensions est amplifiée, puis détectée, dans le pont de mesure. La tension continue obtenue, proportionnelle au déplacement du palpeur, est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur.

Le coefficient d'amplification de cet ensemble dilatométrique peut atteindre $\times 7500$. On peut le modifier très rapidement, au cours de l'enregistrement, en changeant les caractéristiques du circuit atténuateur d'entrée du pont de mesure.

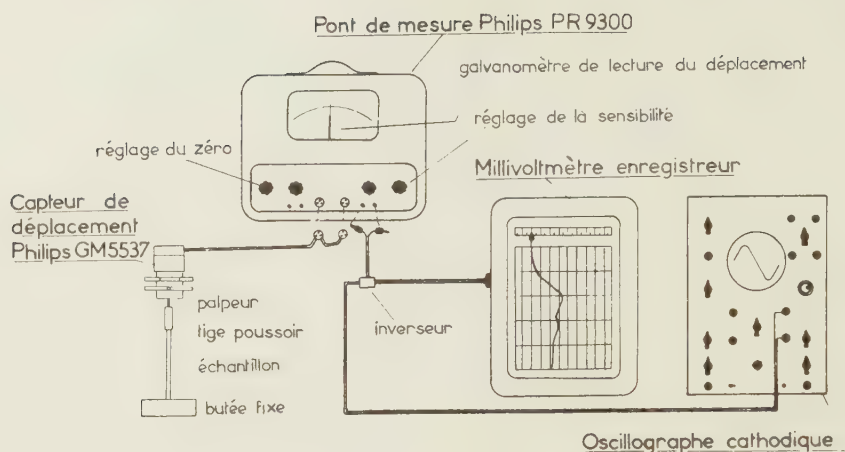


FIGURE 6 - Dilatométrie électronique : Schéma de principe.
L'oscillographe cathodique est utilisé pour l'étude des transformations qui se produisent au cours des refroidissements rapides ; le millivoltmètre enregistreur convient à l'étude du revenu à la température ambiante.

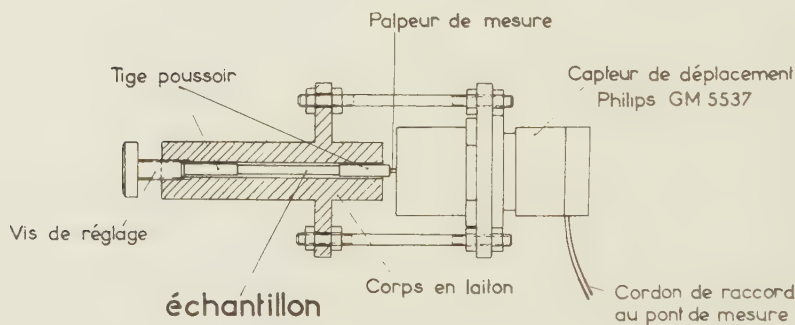


FIGURE 7 - Dilatomètre électronique de revenu :
dispositifs de mise en place de l'échantillon.

L'ensemble que nous avons réalisé convient bien à l'étude des revenus qui durent quelques heures. Pour les revenus plus lents, nous employons un dilatomètre Chévenard modifié de façon à maintenir l'échantillon sous vide moléculaire et dont le chariot enregistreur a été remplacé par un cylindre qui effectue un tour en 12 heures (6). Le coefficient d'amplification de cet appareil est de $\times 1200$.

X - ANALYSE THERMIQUE SIMPLE -

Avec les échantillons de rapport surface/volume élevé que nous utilisons, les courbes de refroidissement ne présentent en général aucune anomalie aux points de transformation de l'uranium. Le dégagement de chaleur qui se produit dans l'échantillon au cours de la transformation est trop faible pour perturber le transfert de chaleur pendant la trempe. Pour détecter les transformations par analyse thermique simple, il faut employer des échantillons de plus grandes dimensions. (23)

De plus, il est nécessaire d'isoler très soigneusement l'échantillon de son support, ce que nous avons fait en fixant l'échantillon à l'extrémité d'une tige de silice. La jonction entre cette tige de silice et l'échantillon est calorifugée par une bourre d'amiante. Ce montage ne permet pas l'immersion de l'échantillon dans un liquide. Il convient cependant très bien à l'analyse thermique pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 1000°C/minute (16°C/sec) en utilisant des échantillons de 8 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur. Les points de transformation de l'uranium et de ses alliages apparaissent très nettement.

Les vitesses de refroidissement de 1 à 20°C/minute sont obtenues par refroidissement normal du four. On réalise des vitesses de 20 à 200°C/minute en refroidissant extérieurement le tube de sillimanite par un courant d'azote. On mesure les vitesses de refroidissement de l'ordre de 700°C/minute lorsqu'on trempe l'échantillon dans l'argon gazeux.

La courbe de refroidissement est enregistrée soit au moyen d'un millivoltmètre enregistreur (figure 8) soit au moyen de l'oscillographe cathodique (figure 9). Selon la vitesse de refroidissement, la transformation se manifeste sur l'enregistrement soit par une faible remontée de la température, soit par un palier, soit par un simple changement de pente.

L'analyse thermique au chauffage révèle un retard de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ inférieur à 10°C lorsqu'on réalise une vitesse de chauffage de 500°C/minute (8°C/sec.)

XI - DILATOMETRIE DE TREMPE -

Grâce à la très faible masse du système mobile du capteur de déplacement que nous avons décrit

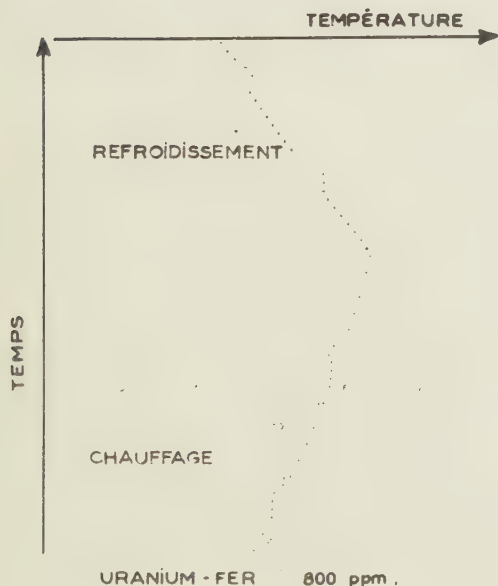


FIGURE 8 - Analyse thermique simple : enregistrements au chauffage et au refroidissement obtenus au moyen du millivoltmètre enregistreur sur un alliage U-Fe. Vitesse de chauffage : 8°C/minute. Vitesse de refroidissement : 14°C/minute.

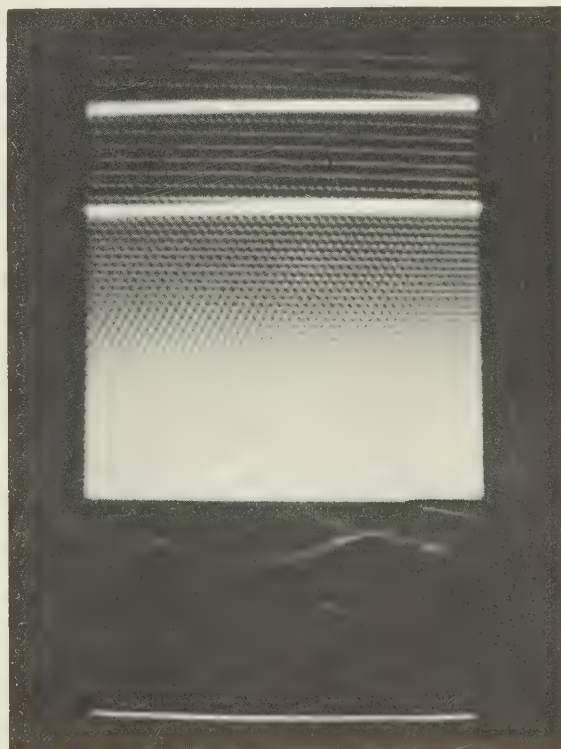


FIGURE 9 - Analyse thermique simple : enregistrement obtenu au moyen de l'oscillographe cathodique au cours de la trempe d'un échantillon d'uranium pur dans l'argon gazeux. Balayage de gauche à droite. Fréquence de balayage : un parcours de l'écran par seconde.

plus haut, on peut réaliser un dilatomètre de très faible inertie en employant comme enregistreur l'oscillographe cathodique (figure 6).

Nous avons modifié un de nos fours de trempe en vue de l'adapter à cet usage. Dans ce montage, l'échantillon, vertical, repose sur un support de silice solidaire de la tige chromée (7). Une fine tige de silice qui prend appui sur l'extrémité supérieure de l'échantillon, transmet ses variations de longueur au capteur fixé sous une cloche à la partie supérieure du tube chromé.

Les courbes que nous avons obtenues mettent en évidence les transformations subies par l'échantillon au cours de sa trempe. (24 et 25)

XII - CONTROLE DES RADIATIONS -

Parmi les descendants radioactifs de l'uranium naturel, l'isotope du thorium $^{234}_{90}\text{U}$ engendre rapidement l'uranium $^{234}_{91}\text{U}$ émetteur de particules β de grande énergie (2,32 MeV - parcours dans le plomb : 1 mm). Dans les conditions habituelles, très peu de ces particules β se manifestent par suite de leur absorption dans la masse d'uranium. Après certains traitements thermiques, l'activité superficielle du métal peut être considérablement augmentée par suite de la diffusion de l'isotope du thorium vers la surface de l'échantillon. Un décapage électrolytique suffit, le plus souvent, pour éliminer l'isotope dangereux.

Des précautions sont prises pour éviter l'inhalation ou l'ingestion de poussières radioactives. L'usinage est effectué sous un arrosage abondant ; les échantillons, recouverts d'oxyde d'uranium en fin de trempe, sont manipulés avec des gants, puis décapés ; le polissage mécanique est effectué sous l'eau. Deux ventilateurs renouvellent en permanence l'air dans la salle où sont installés le tour d'usinage des échantillons d'uranium et les fours de trempe.

Un détecteur de radiations AIRMEC permet le contrôle de la radioactivité α , β et γ . Chaque opérateur est porteur d'un dosimètre de rayonnement à émulsion photographique, fourni par le C.E.A. et développé chaque quinzaine au laboratoire de photométrie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

DEUXIÈME CHAPITRE

ALLIAGES URANIUM-CHROME ET URANIUM-FER

I - VARIETES ALLOTROPIQUES DE L'URANIUM -

On sait que l'uranium présente trois variétés allotropiques entre la température ambiante et son point de fusion: la variété α , orthorhombique, stable jusqu'à 668°C ; la forme β , quadratique, stable de 668 à 774°C ; la variété γ , cubique centrée, stable de 774°C jusqu'au point de fusion: 1128°C .

L'uranium α se caractérise par une très forte anisotropie de dilatation. Il possède des coefficients de dilatation normaux dans les directions cristallographiques $[100]$ et $[001]$ et un coefficient négatif dans la direction $[010]$. La variété β est anisotrope, fragile et ne possède qu'une très faible plasticité. Avec la forme γ , cubique centrée comme le fer α et isotrope, l'uranium retrouve les propriétés habituelles des métaux.

Il n'est pas possible de retenir par trempe à la température ordinaire les variétés β et γ de l'uranium pur. Par contre on peut les retenir lorsqu'on trempe des alliages à base d'uranium.

II - DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DES ALLIAGES URANIUM-CHROME ET URANIUM-FER -

Le chrome ne donne avec l'uranium aucun composé défini (figure 10). Sa solubilité maximum est

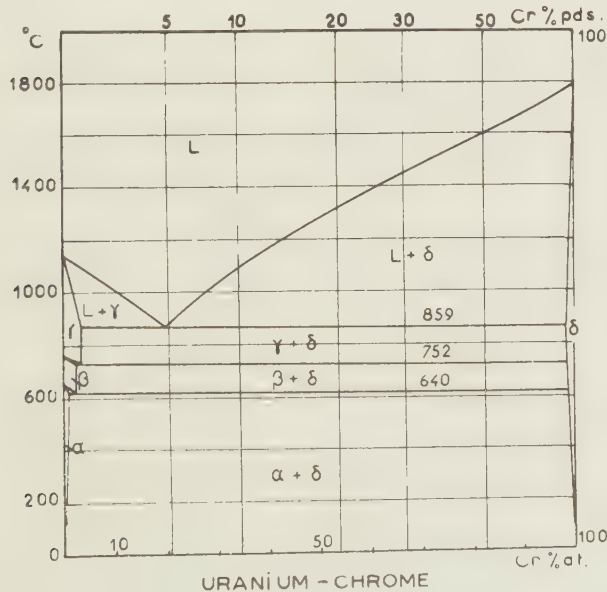


FIGURE 10 - Diagramme Uranium-chrome d'après H. A. Saller et F. A. Rough (40).

de 4 % at. en phase γ et de 1 % at. en phase β . L'uranium α ne dissout pratiquement pas de chrome à la température ordinaire.

L'addition de chrome à l'uranium permet de stabiliser la phase β et permet de la retenir à la température ordinaire par trempe. Elle se trouve alors dans un état métastable et se décompose en phase α suivant une réaction eutectoïde qui conduit à l'apparition de chrome métallique (phase δ) (figure 10). Les courbes TTT établies par White (8) sur des alliages uranium-chrome montrent l'existence de deux mécanismes de transformation : à haute température le chrome diffuse et la transformation est soumise à un processus de germination et croissance ; à basse température on observe au contraire une transformation de caractère nettement martensitique.

L'étude métallographique de Mott et Haines (9) confirme que la décomposition de la phase β métastable se produit au-dessous de 120°C suivant un mécanisme du type martensitique, avec croissance discontinue de lamelles d'uranium α . Les contraintes engendrées par la transformation sont libérées soit par déformation plastique, soit par clivage, dans la phase β non transformée, soit encore par maclage de la phase α . Ce sont les orientations relatives des cristaux en contact qui déterminent le processus de relâchement des contraintes.

Le fer allié en faible proportion à l'uranium donne un composé intermétallique U_6Fe , quadratique, qui subit une transformation péritectique à 805°C. La solubilité maximum du fer est de 0,42 % at. Fe dans la phase β et de 0,2 % at. Fe dans la phase α (10) (figure 11).

Nous avons étudié les alliages uranium-chrome de teneurs : 0,05 % at. Cr (0,01 % pds), 0,37 % at. Cr (0,08 % pds), 0,50 % at. Cr (0,12 % pds) et l'alliage uranium-fer de teneur : 0,34 % at. Fe (0,08 % pds).

III - PHASES OBTENUES APRES TREMPE ET APRES REVENU -

Les clichés de Debye-Scherrer effectués sur des échantillons trempés depuis les domaines β ou γ montrent que la phase β est retenue par trempe dans les alliages uranium-chrome et uranium-fer. Cette phase β , métastable, se transforme en phase α à la température ordinaire.

Sur les clichés obtenus immédiatement après trempe on observe les raies de la phase β et de la phase α (figure 12). La phase α s'est formée soit au cours du refroidissement soit pendant la durée de l'exposition, par décomposition, à la température ambiante, de la phase β retenue.

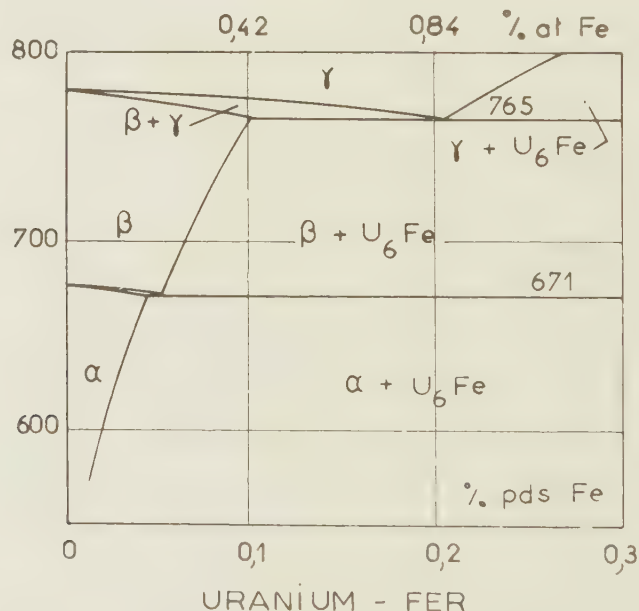


FIGURE 11 - Diagramme uranium-fer pour de faibles teneurs en fer d'après J. Bellot, A. Blanchon, R. Chazot, P. Dosière, J. M. Henry, M. Colas (10).

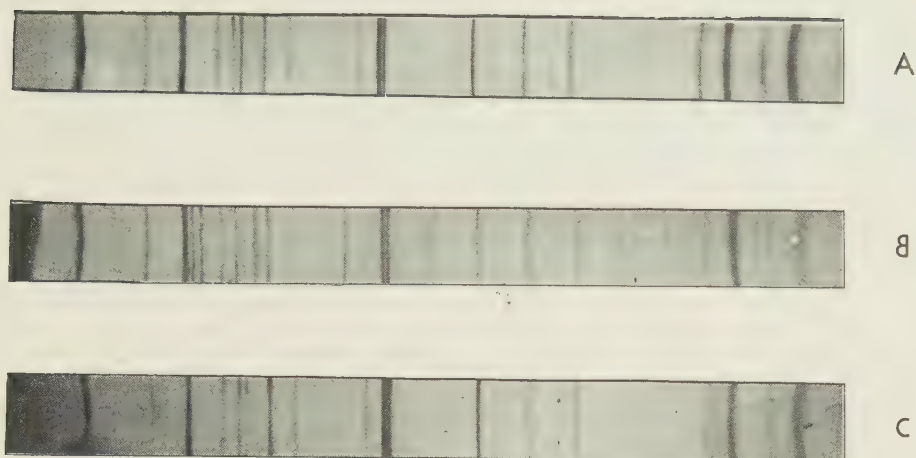


FIGURE 12 - Clichés de Debye-Scherrer par réflexion des phases obtenues après trempe et après revenu à la température ambiante :

- A) Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr brut (phase α).
- B) Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr immédiatement après trempe (phase α + phase β).
- C) Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr, trempé, trois jours après trempe (phase α).

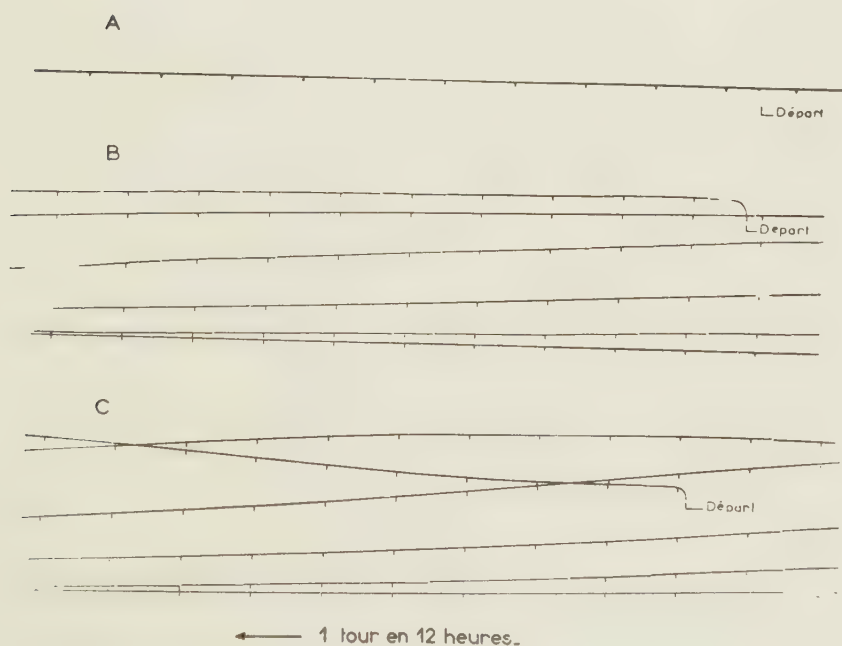


FIGURE 13 - Enregistrements dilatométriques obtenus au moyen du dilatomètre Chévenard au cours du revenu à la température ambiante d'un alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr trempé :

- A) Dilatation rapide (vitesse de refroidissement inférieure à 100°C/sec).
- B) Dilatation rapide et contraction (vitesse de refroidissement comprise entre 100 et 400°C/sec)
- C) Dilatation rapide, dilatation lente et contraction (vitesse de refroidissement supérieure à 400°C/sec).

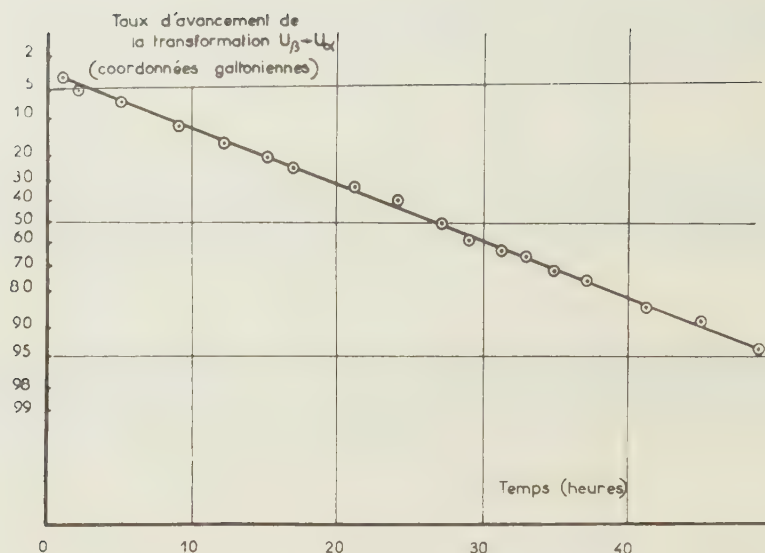


FIGURE 14 - Transformée de la courbe obtenue par enregistrement dilatométrique de la contraction au cours du revenu à la température ambiante (alliage U-Cr à 0,37% at. Cr trempé dans l'eau depuis le domaine β).

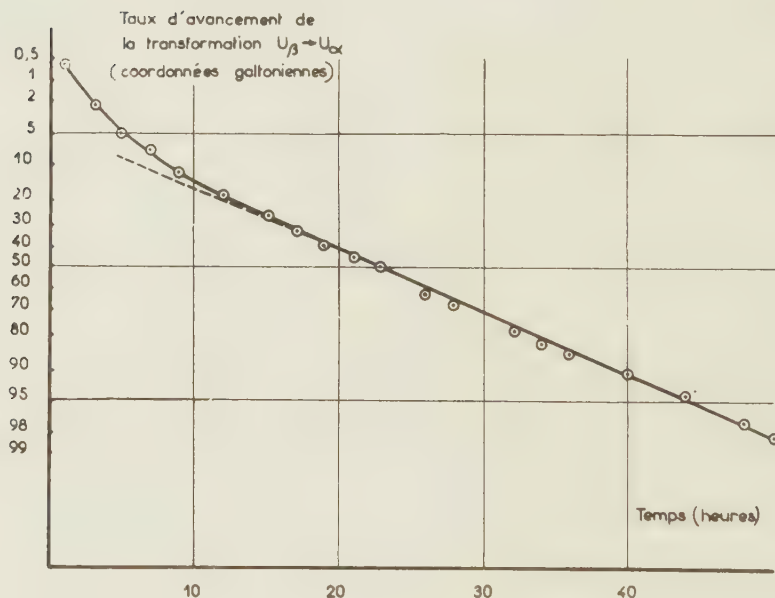


FIGURE 15 - Transformée de la courbe obtenue par enregistrement dilatométrique de la contraction au cours du revenu à la température ambiante mettant en évidence la période de superposition de la dilatation lente et de la contraction (alliage U-Cr à 0,37% at. Cr trempé dans une solution aqueuse d'acétate d'ammonium depuis le domaine β).

IV - ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION PAR DILATOMETRIE ISOTHERME -

Nous avons suivi par dilatométrie isotherme la transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$ à la température ambiante dans les alliages uranium-chrome et uranium-fer. Aussitôt après trempe, l'échantillon est mis en place sur le dilatomètre. Les enregistrements dilatométriques présentent en général une dilatation rapide (durée 20 minutes environ), puis une dilatation lente (durée maximum : 20 heures) et finalement une contraction lente (durée maximum : 100 heures) (figure 13 C). Une ou plusieurs de ces variations dilatométriques peuvent ne pas apparaître au cours du revenu (figures 13 A et 13 B).

Nous étudierons d'abord la contraction parce qu'elle correspond au phénomène le plus important, puis la dilatation lente.

A - ETUDE DE LA CONTRACTION -

La contraction est due à la transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$ au cours de laquelle la masse spécifique de l'uranium varie de 18,77 (alliage uranium-chrome à 1,4 % at. Cr) à 19,04 g/cm³ (4).

L'amplitude relative de la contraction est $\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v} = 0,0048$. Cette amplitude calculée correspond bien à l'amplitude maximum observée sur les courbes dilatométriques.

1°) Loi de contraction.

Alliage uranium-chrome. La décomposition de la phase β retenue dans les alliages uranium-chrome obéit à la loi caractéristique des phénomènes autocatalytiques : $\text{Log} \frac{x}{100 - x} = kt + c$, où x est le taux d'avancement de la transformation et t le temps. On en déduit : $x = \frac{100}{1 + e^{-kt-c}}$; k , positif, est d'autant plus grand que la décomposition est plus rapide. Une expression semblable a été obtenue par Johnson pour la transformation isotherme de l'austénite en perlite dans les aciers (11). Dans le système de coordonnées : x porté sur une échelle galtonienne, t , la transformée de la courbe dilatométrique est une droite de pente k (figure 14).

Dans certains cas où la courbe dilatométrique présente, avant la contraction, une dilatation lente (figures 13 C et 15), les deux phénomènes paraissent se dérouler simultanément pendant un certain temps. On observe cependant des écarts importants à la loi d'additivité que traduirait une superposition pure et simple des deux phénomènes. Ces écarts prouvent que l'un des phénomènes réagit sur l'autre.

Nous montrerons au paragraphe B) que la dilatation lente est associée à une précipitation de chrome à partir de la phase α sursaturée qui se forme au cours du refroidissement de trempe. Dans ces conditions, les écarts à la loi d'additivité peuvent être interprétés de deux façons fort différentes : ou la précipitation de chrome au sein de la phase α sursaturée accélère la décomposition de la phase β (figure 15) ; ou la décomposition de la phase β ralentit la précipitation de chrome dans la phase α .

Alliage uranium-fer. La contraction accompagnant la décomposition de la phase β dans l'alliage suit la loi : $\text{Log} \frac{x}{100 - x} = k \text{Log} t + c$, différente de la loi observée sur les alliages uranium-chrome. On en déduit : $x = \frac{100}{1 + at^{-k}}$ avec $a = e^{-c}$; k positif, est d'autant plus grand que la décomposition est plus rapide.

Dans le système de coordonnées : x porté sur une échelle galtonienne, $\text{log} t$, la transformée de la courbe dilatométrique est une droite (figure 16). Austin et Rickett (12) ont obtenu des résultats analogues dans le cas de la transformation bainitique de l'austénite. La dilatation lente, qui est toujours de faible amplitude dans l'alliage uranium-fer, ne modifie pratiquement pas la contraction dans ses débuts.

2°) Stabilité de la phase β retenue.

La fin de la contraction, bien déterminée sur les enregistrements dilatométriques, marque l'instant où la dernière partie de la phase β disparaît. Nous caractérisons la stabilité de la phase β à la température ordinaire par le temps qui sépare la trempe de la fin de la contraction. Nous avons représenté sur les figures 17 et 18 les variations de la stabilité ainsi définie en fonction des conditions de refroidissement.

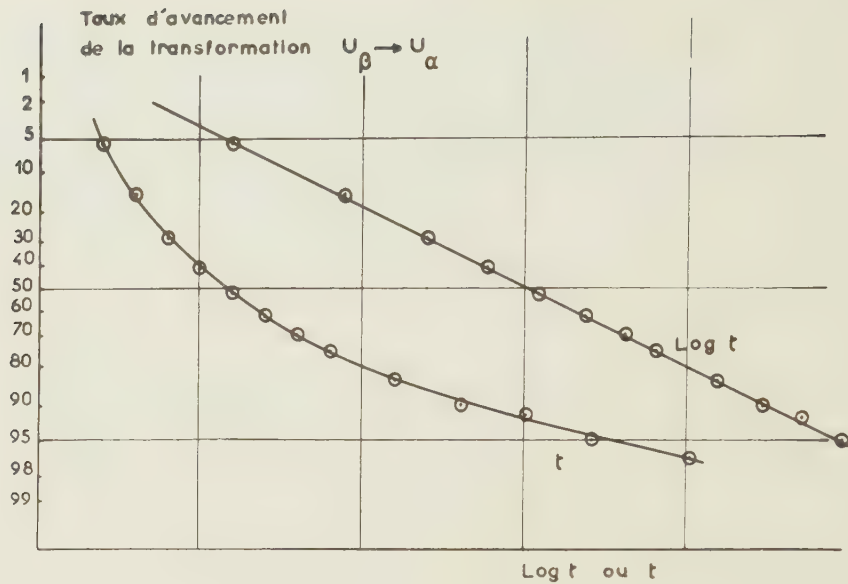


FIGURE 16 - Transformée de la courbe obtenue par enregistrement dilatométrique de la contraction au cours du revenu à la température ambiante (alliage U-Fe à 0,34 % at. Cr trempé dans l'eau depuis le domaine γ).

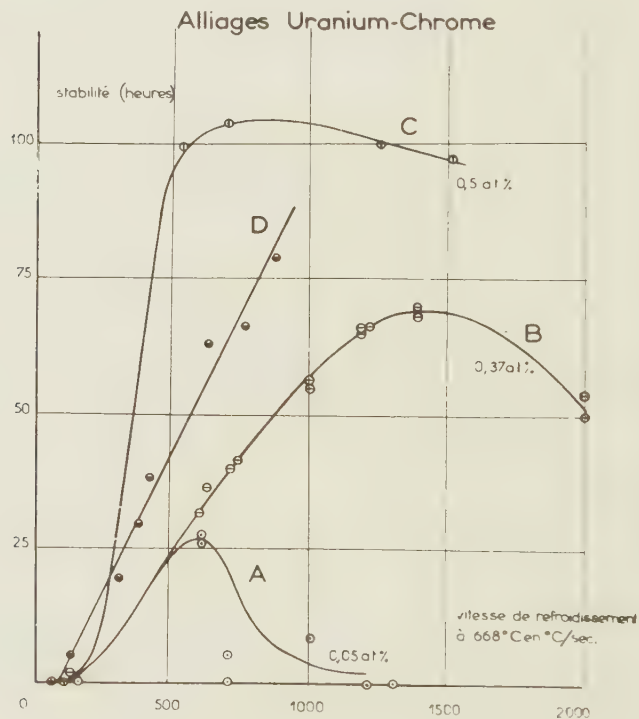


FIGURE 17 - Relation entre la stabilité de la phase β à la température ambiante et la vitesse de refroidissement pour les alliages U-Cr à 0,05, 0,37 et 0,50 % at. Cr.
A = 0,05 at. % trempé de γ
B = 0,37 at. % trempé de γ
C = 0,50 at. % trempé de γ
D = 0,37 at. % trempé de β

Alliage uranium-chrome. Pour les trois teneurs étudiées, la stabilité de la phase β retenue par trempe à partir du domaine γ passe par un maximum quand on augmente la vitesse de refroidissement (figure 17). Ce maximum est particulièrement net pour les alliages à 0,05 et 0,37 % at. de chrome. Pour la teneur 0,50 % at. Cr, la stabilité varie peu avec la vitesse de refroidissement pour les vitesses de refroidissement élevées. Dans le cas de l'alliage à 0,05 % at. Cr, on ne peut plus retenir la phase β pour les vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/sec. Il se pourrait que les grandes vitesses de refroidissement créent dans l'échantillon de fortes contraintes de trempe qui accélèreraient la décomposition de la phase β .

Dans des conditions de refroidissement voisines, la stabilité de la phase β retenue par trempe à partir du domaine β est supérieure à celle de la phase β retenue par trempe à partir du domaine γ (courbes B et D de la figure 17).

La phase β n'est retenue par trempe que pour des vitesses de refroidissement supérieures à 100°C/sec environ à 668°C.

Alliage uranium-fer. Comme dans le cas des alliages uranium-chrome, la stabilité de la phase β retenue par trempe depuis le domaine γ passe par un maximum lorsqu'on augmente la vitesse de refroidissement (figure 18). Dans des conditions de refroidissement identiques, la stabilité de la phase β dans l'alliage uranium-fer est inférieure à celle que l'on observe dans l'alliage uranium-chrome de même teneur en poids (figure 18).

Le chrome est donc un stabilisant de la phase β plus efficace que le fer.

3°) Amplitude de la contraction.

L'amplitude de la contraction permet de mesurer la quantité de phase β retenue par trempe. L'amplitude maximum $\frac{\Delta l}{l} = 0,48\%$ est obtenue lorsque toute la masse de l'échantillon est de l'uranium β en fin de trempe.

Alliage uranium-chrome. Dans les trempes effectuées depuis le domaine β , l'amplitude de la contraction reste légèrement inférieure à l'amplitude maximum : en fin de trempe l'échantillon contient la phase β presque pure et la majeure partie de la phase α que l'on observe sur le cliché de Debye - Scherrer provient du revenu de la phase β au cours de la pose. Les trempes effectuées depuis le domaine γ donnent

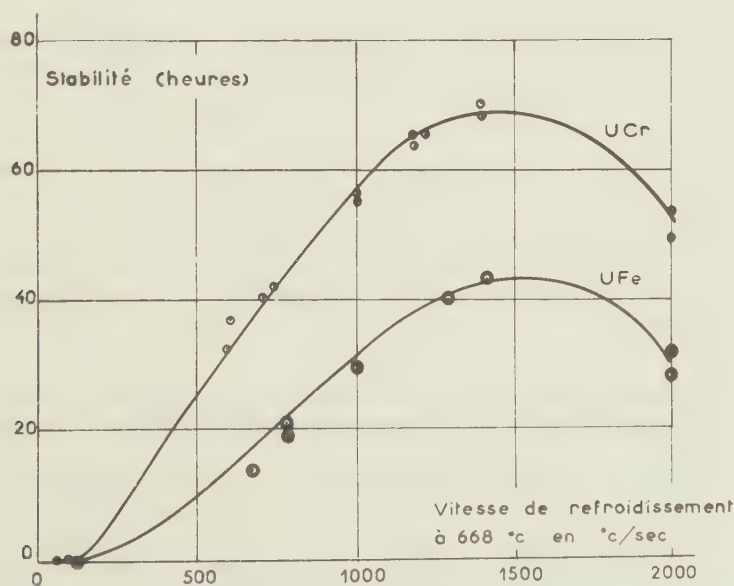


FIGURE 18 - Relation entre la stabilité de la phase β à la température ambiante et la vitesse de refroidissement pour les alliages U-Cr à 0,37 at. Cr % et U-Fe à 0,34 at. Fe trempés depuis le domaine γ .

des contractions dont l'amplitude ne dépasse pas 60 % de la valeur maximum avec les alliages à 0, 50 et 0, 37 % at. Cr, et 5 % de cette valeur avec l'alliage à 0, 05 % at. Cr. En fin de trempe, l'échantillon contient déjà une importante proportion de phase α .

Alliage uranium-fer. La valeur de l'amplitude de la contraction obtenue au cours du revenu de différents échantillons uranium-fer trempés depuis les domaines γ ou β montre que l'échantillon s'est partiellement transformé au cours de la trempe.

Il résulte de l'ensemble de ces résultats que la transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$ débute, sans aucune intervention extérieure, après une période de germination qui peut durer quelques heures. L'étude microcinématographique du revenu à la température ordinaire (paragraphe V) confirme ce fait. On peut rapprocher ces constatations de celles que Crussard et Philibert (13) ont faites dans le cas de la décomposition de l'austénite. Une théorie analogue à celle qu'ils ont développée permettrait sans doute d'expliquer les résultats de notre étude.

B - ETUDE DE LA DILATATION LENTE -

1°) Alliage uranium-chrome.

La dilatation lente n'existe que pour des vitesses de refroidissement supérieures à 400°C/sec environ. Elle se déroule suivant la loi remarquable des transformations autocatalytiques : $\text{Log} \frac{x}{100 - x} = kt + c$ où x est le taux d'avancement de la dilatation et t le temps. La transformée de la courbe dilatométrique est une droite de pente k dans le système de coordonnées : x porté sur une échelle galtonienne, t (figure 19).

La figure 20 montre que l'amplitude de la dilatation lente est nulle lorsque l'échantillon trempé ne contient pas de phase α (contraction maximum) et croît très rapidement lorsque la teneur en phase β retenue, mesurée par la contraction, diminue, c'est-à-dire lorsque la teneur en phase α en fin de trempe augmente. Il est évident que cette dilatation résulte d'une transformation de la phase α formée au cours du refroidissement de trempe.

Nous pensons que la phase alpha sursaturée en chrome, libère son chrome au cours du revenu à la température ordinaire. Les arguments en faveur de cette interprétation sont les suivants :

1°) L'expression mathématique de la loi de dilatation lente est compatible avec un phénomène de précipitation.

2°) L'amplitude maximum de la dilatation est sensiblement proportionnelle à la teneur en chrome : de 0, 34 % pour l'alliage à 0, 50 % at. Cr, elle est de 0, 27 % pour l'alliage à 0, 37 % at. Cr.

3°) Dans quelques cas particulièrement favorables, nous avons observé deux raies du chrome sur le cliché de Debye-Scherrer.

Aux faibles vitesses de refroidissement on n'observe pas de dilatation lente parce que le chrome aurait le temps de sortir de la solution solide pendant la trempe. Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 400°C/sec, le chrome ne pourrait plus précipiter pendant la trempe et serait libéré seulement au cours du revenu à la température ordinaire par une phase α sursaturée.

2°) Alliage uranium-fer.

Les dilatations obtenues avec l'alliage uranium-fer sont de faible amplitude. Elles suivent la loi des transformations autocatalytiques trouvée pour les alliages uranium-chrome.

Au cours du refroidissement lent d'un alliage uranium-fer depuis le domaine γ , les variations de la solubilité du fer dans les phases γ , β et α entraînent la formation du composé intermétallique U_6Fe . L'étude micrographique, effectuée en fin de trempe, nous a révélé une précipitation de U_6Fe aussi bien dans la phase α formée au cours du refroidissement que dans la phase β retenue, et ceci quelle que soit la vitesse de refroidissement atteinte par trempe, soit depuis le domaine γ , soit depuis le domaine β . Les trempes les plus rapides ne nous ont pas permis de maintenir une partie importante du fer en solution solide sursaturée à la température ambiante. Les dilatations obtenues correspondent à la précipitation à la température ordinaire d'un très faible résidu de fer sous la forme de U_6Fe .

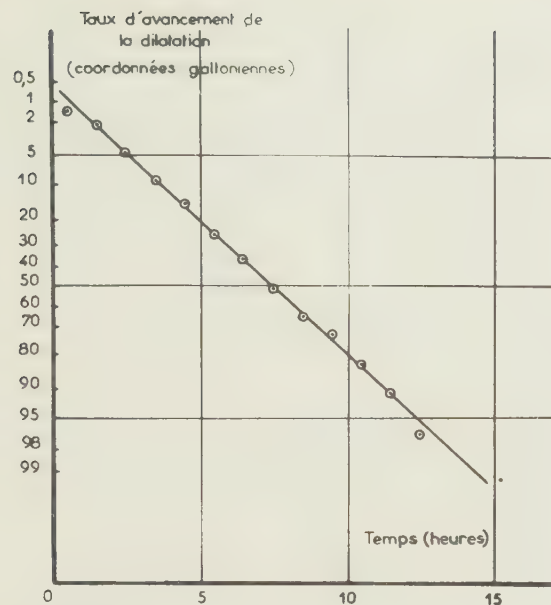


FIGURE 19 - Transformée de la courbe obtenue par enregistrement dilatométrique de la dilatation lente au cours du revenu à la température ambiante (alliage U-Cr à 0,37% at. Cr trempé dans une saumure glace + sel depuis le domaine γ .)

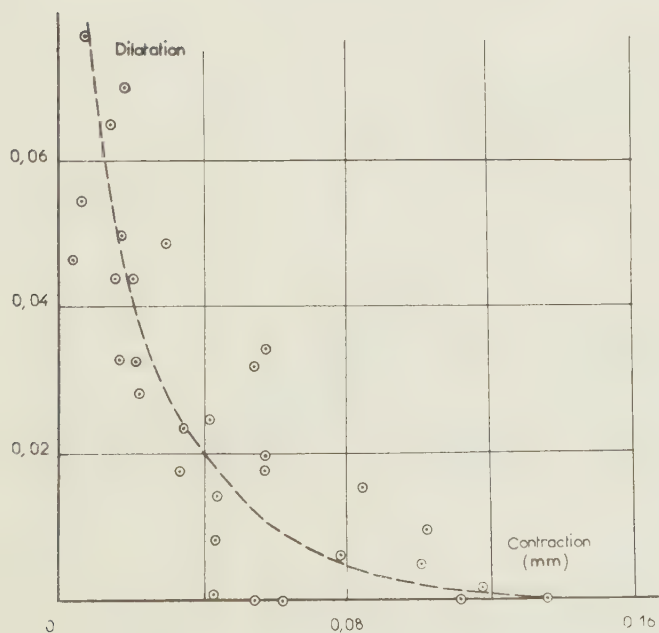


FIGURE 20 - Relation entre l'amplitude de la dilatation lente et l'amplitude de la contraction correspondante enregistrées par dilatométrie isotherme au cours du revenu à la température ambiante d'un alliage U-Cr à 0,37% at. Cr trempé. L'amplitude de la contraction est proportionnelle à la teneur en phase β .

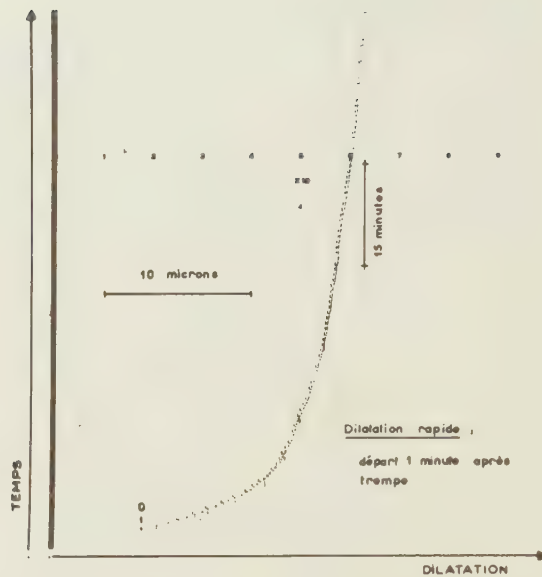


FIGURE 21 - Enregistrement dilatométrique de la dilatation rapide obtenu au moyen du dilatomètre électronique au cours du revenu à la température ambiante (Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr trempé dans l'eau depuis le domaine γ).

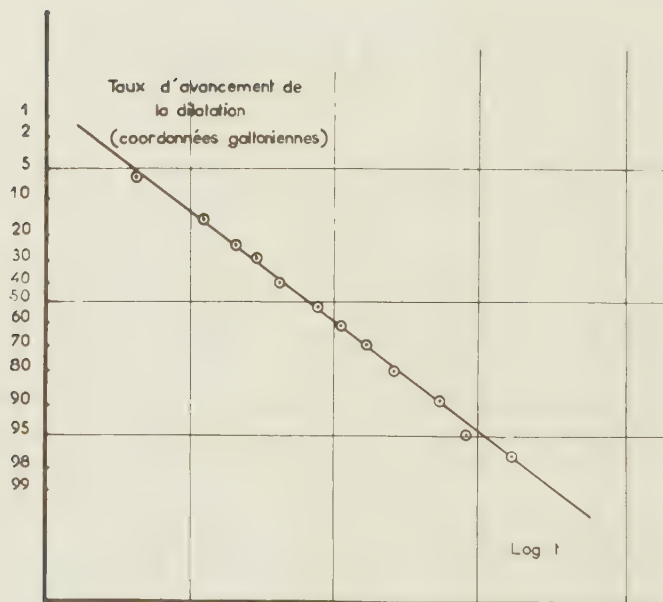


FIGURE 22 - Transformée de la courbe obtenue par enregistrement dilatométrique de la dilatation rapide au cours du revenu à la température ambiante (alliage U-Cr à 0,37 at. % Cr trempé dans l'eau depuis le domaine γ).

C - ETUDE DE LA DILATATION RAPIDE -

La dilatation rapide d'une durée de 20 minutes environ, se produit immédiatement après trempe. Nous l'avons observée aussi bien, sur l'uranium pur, que sur les alliages uranium-chrome, uranium-fer et uranium-molybdène. Ce phénomène de très faible amplitude, $\left(\frac{\Delta l}{l} = 0,05\%\right)$ a été mis en évidence à la fois au moyen du dilatomètre Chévenard et du dilatomètre électronique (figures 13 et 21). Des essais identiques effectués sur des échantillons non trempés n'ont donné aucune variation dilatométrique.

La loi de dilatation est $\text{Log } \frac{x}{100 - x} = k \text{ Log } t + c$ dont la courbe représentative est une droite de pente k dans le système de coordonnées : x porté sur une échelle galtonienne, $\text{Log } t$ (figure 22).

L'amplitude de la dilatation reste sensiblement constante. La plus forte dilatation enregistrée est $\frac{\Delta l}{l} = 0,055\%$.

La vitesse de dilatation augmente au moment où l'on fait le vide dans le dilatomètre. Pour certains échantillons il arrive que la dilatation ne se produise pas de façon sensible après la trempe. Dans ce cas, la mise sous vide déclenche le phénomène. Nous avons vérifié que la mise sous vide d'échantillons non trempés ne donnait aucune variation de longueur de l'échantillon appréciable.

La dilatation rapide est accompagnée, dans certains cas, de bruits émis par l'échantillon.

Bruits émis pendant la trempe et après la trempe. Au cours de trempes effectuées dans l'huile ou dans une solution aqueuse d'acétate d'ammonium, nous avons entendu des bruits provenant de l'échantillon. Nous avons pu déterminer la température à laquelle ces bruits apparaissent à l'aide d'un signal. Nous avons trouvé une température de l'ordre de 450°C. Ces bruits se poursuivent avec une intensité plus faible en fin de trempe ; ils disparaissent à peu près complètement 20 minutes après la trempe.

Nous pensons que ces bruits sont émis au cours du mactage de l'uranium α . Cahn a montré que le mactage de l'uranium α devient sensible à des températures inférieures à 450°C (14).

Nous avons trempé à l'huile, depuis le domaine γ , un alliage uranium-molybdène à 13,6 % at. Mo. Nous avons vérifié que cet alliage était constitué uniquement par la phase γ . La courbe dilatométrique ne comportait pas de dilatation rapide et l'échantillon n'a émis aucun bruit ni au cours de la trempe, ni au cours du revenu à la température ordinaire.

V - ETUDE MICROKINEMATOGRAPIQUE -

A - ALLIAGE URANIUM-CHROME à 0,37 % at. Cr -

1°) Fissuration des échantillons.

Les échantillons d'alliage trempés à une vitesse de refroidissement supérieure à 500°C/sec présentent très souvent des fissures qui se développent à la fois sur la surface et dans toute la masse de l'échantillon. Ces fissures sont d'autant plus nombreuses que l'amplitude de la contraction est plus faible, c'est-à-dire que la quantité de phase α formée au cours de la trempe est plus grande (figure 23). Ces fissures sont des "tapures" de trempe formées dans la phase β fragile sous l'action des tensions engendrées par la transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$ de grains voisins.

2°) Transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$.

Aussitôt après trempe, l'échantillon est poli mécaniquement, puis électrolytiquement. Le polissage mécanique doit être très doux pour éviter tout échauffement et tout choc capables d'accélérer la transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$. L'échantillon poli, mais non attaqué, est mis en place sur le microscope métallographique. Un jet d'argon arrivant sur la surface de l'échantillon évite toute oxydation. Grâce à l'anisotropie des phases α et β on peut les distinguer en lumière polarisée sans attaque de l'échantillon.

Une caméra cinématographique montée sur le microscope (figure 24) photographie la surface de l'échantillon à la cadence d'une image toutes les 100 secondes. A la projection, les phénomènes accélérés environ 1600 fois apparaissent très nettement.



FIGURE 23 - Macrographies mettant en évidence la relation entre le nombre de fissures observées sur un échantillon U-Cr à 0,37 % at. Cr trempé et l'amplitude de la contraction enregistrée au cours du revenu à la température ambiante.

A) Contraction $\frac{\Delta l}{l} = 0,02 \%$

B) Contraction $\frac{\Delta l}{l} = 0,11 \%$

C) Contraction $\frac{\Delta l}{l} = 0,38 \%$

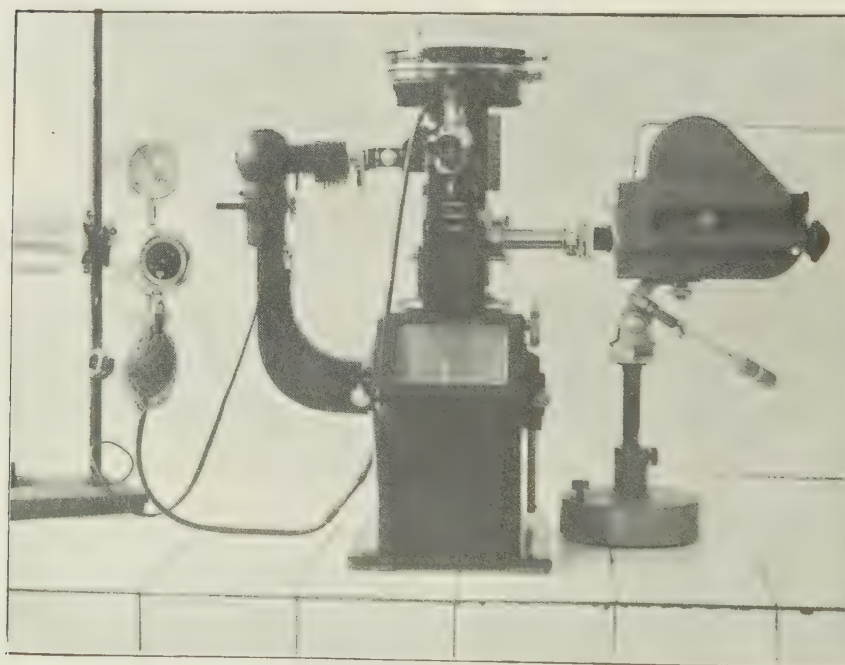


FIGURE 24 - Dispositif de microcinématographie pour l'étude du revenu des alliages U-Cr et U-Fe à la température ordinaire. L'échantillon est maintenu en atmosphère d'argon. L'examen se fait en lumière polarisée.

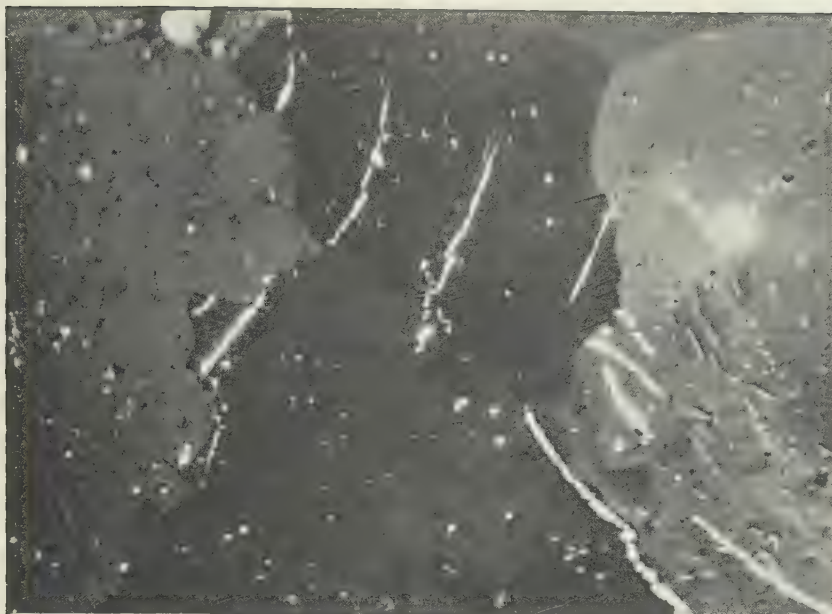
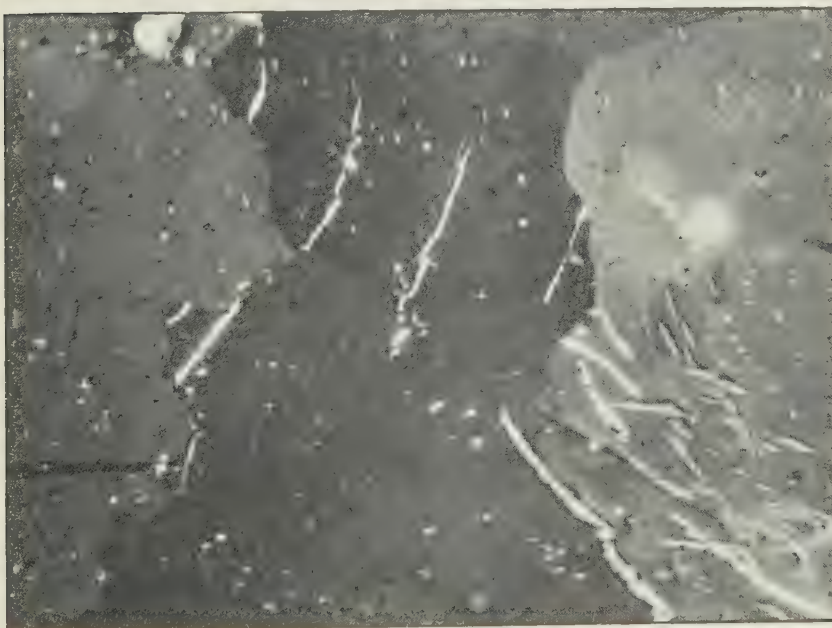
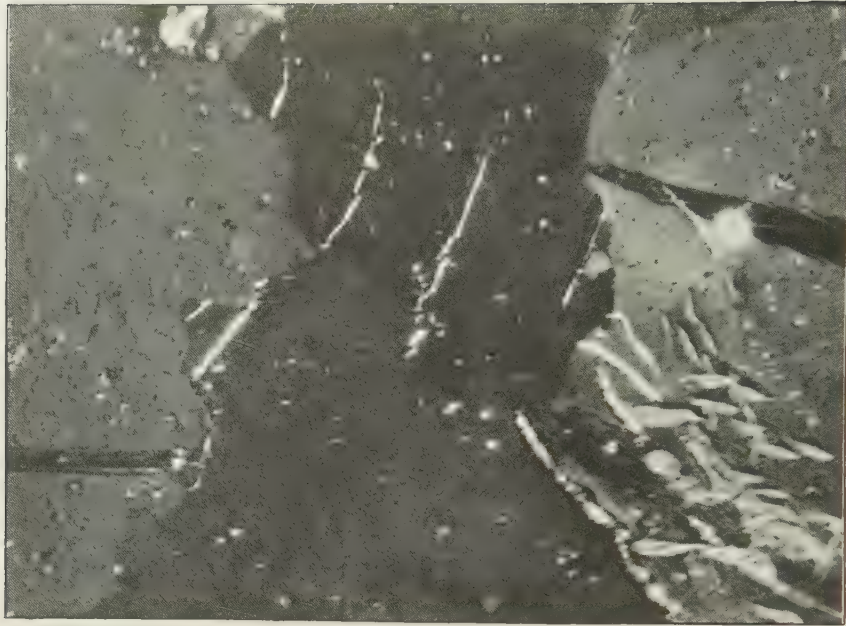


FIGURE 25 - Micrographies mettant en évidence la formation d'aiguilles de phase α par revenu de la phase β à la température ordinaire dans un alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr trempé dans l'eau depuis 800°C.
A : structure de trempe (phase β)



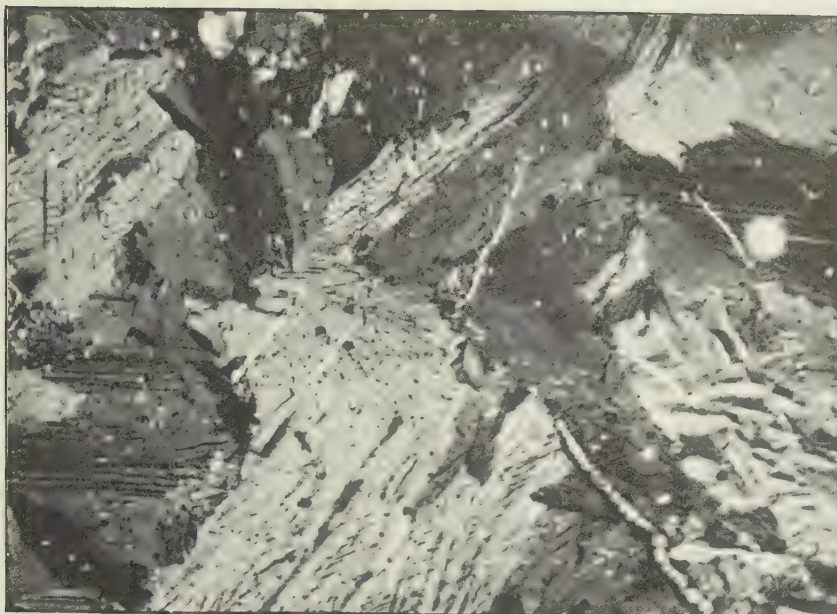
B : revenu de 350 ; deux aiguilles de phase α apparaissent



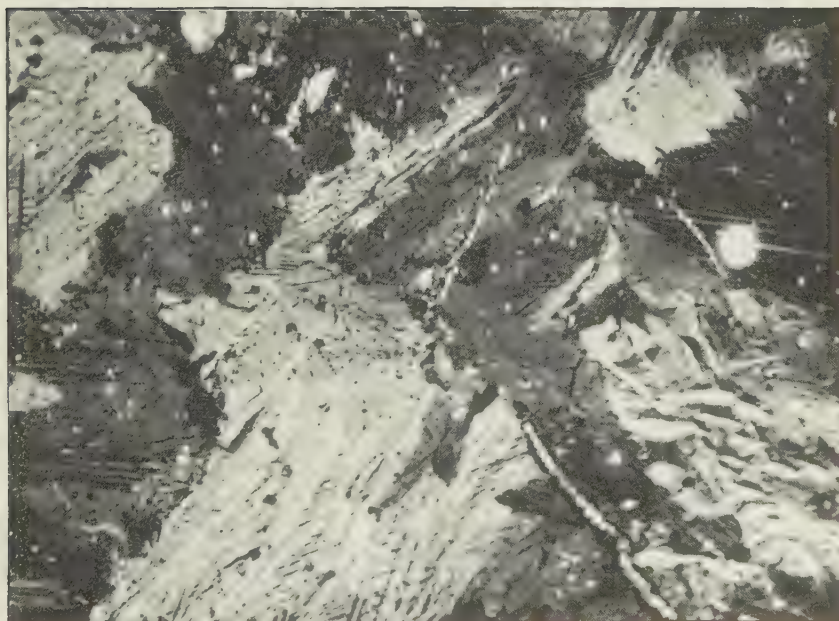
C : revenu de 6^h30 ; développement axial et transversal des aiguilles.



D : revenu de 11^h.



E : revenu de 22^h.



F : structure α finale.
(x 200 lumière polarisée).

Après une période d'incubation (figure 25 A) dont la durée dépend beaucoup de la brutalité ou de la douceur du polissage mécanique, des aiguilles d'uranium α apparaissent dans la matrice β (figure 25 B). Ces aiguilles se développent rapidement dans la direction longitudinale et lentement dans la direction transversale. La plus grande vitesse de croissance longitudinale que nous ayons observée est de 55 microns par heure. Le rapport des vitesses de croissance suivant la longueur et suivant la largeur d'une même aiguille varie de 6 à 8.

Lorsqu'une aiguille rencontre une fissure, une grosse inclusion, un joint de grain, une autre aiguille α , sa croissance longitudinale est bloquée et elle poursuit son développement dans la direction transversale (figures 25 C et 25 D). Les aiguilles larges sont maclées et leurs contours sont échancrés (figure 25 C). Au fur et à mesure que la transformation progresse, la surface de l'échantillon acquiert un certain relief, visible en lumière polarisée.

Nous avons observé, immédiatement après trempe, sur les bords de l'échantillon, une structure en aiguilles régulières croisées, à contours frangés, et orientées parallèlement à trois directions privilégiées (figure 26). Ces aiguilles sont différentes de celles qui se forment soit au cours du polissage mécanique soit au cours du revenu à la température ambiante. Elles ne subissent aucune modification pendant la transformation de l'échantillon. Il s'agit d'uranium alpha formé au cours du refroidissement, par décomposition martensitique de la phase β à basse température. La décomposition de la phase β n'est pas affectée par la présence de ces aiguilles martensitiques. Nous avons également observé en fin de trempe des petites écailles d'uranium α au milieu de la matrice β .

L'aspect micrographique après transformation complète varie beaucoup avec les conditions de refroidissement. Le maintien de douze heures en haute température produit un grossissement important du grain (figures 27 et 28). Quand la vitesse de trempe augmente, le grain devient plus déchiqueté et plus fin (figures 28, 29, 30). Pour les grandes vitesses de refroidissement, la désorientation entre les grains

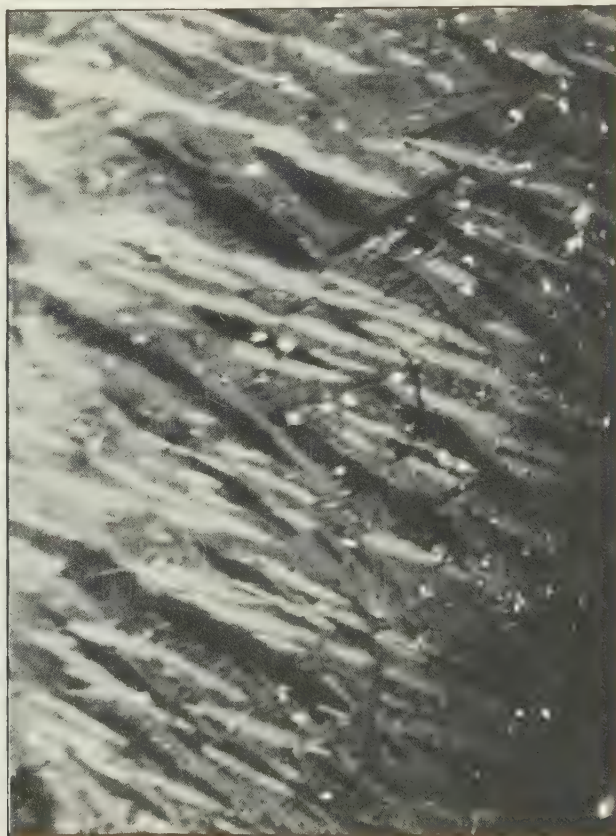


FIGURE 26 - Structure martensitique de phase α observée sur le bord d'un échantillon U-Cr à 0,37 % at. Cr immédiatement après trempe depuis le domaine γ (X 400 lumière polarisée).

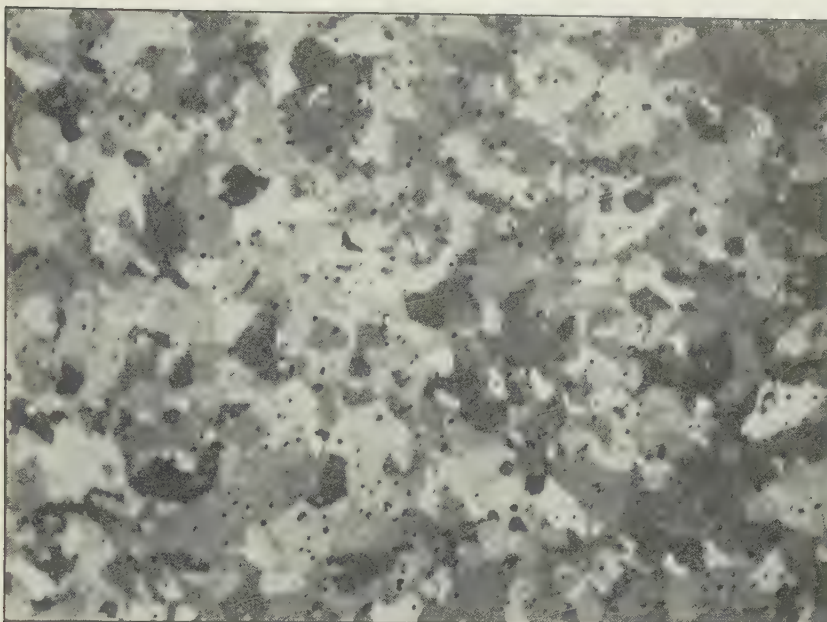


FIGURE 27 - Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr brut de coulée.
(x 200 lumière polarisée).

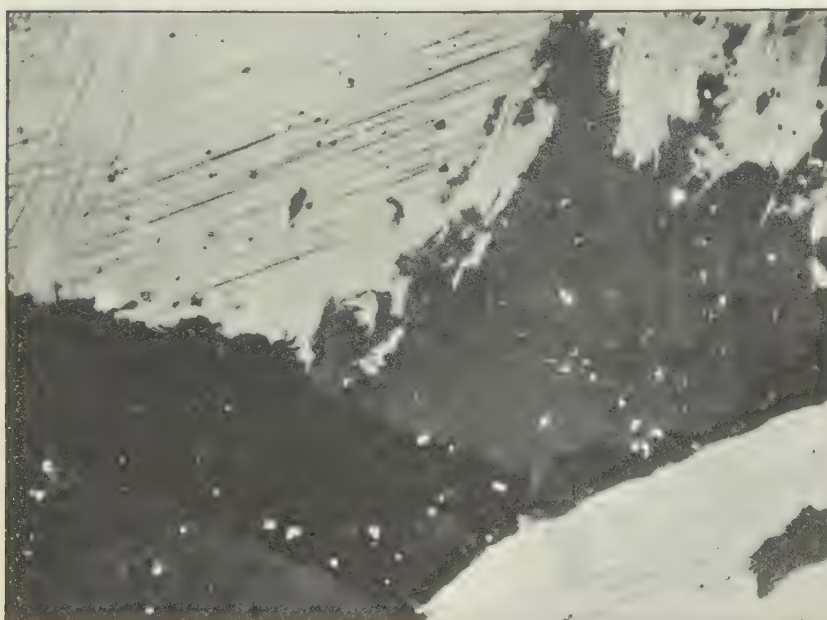


FIGURE 28 - Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr - Recuit 12 heures à 800°C trempé dans
l'huile (vitesse de refroidissement à 668°C : 65°C/sec).
(x 200 lumière polarisée).



FIGURE 29 - Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr - Recuit 12 heures à 800°C trempé dans l'eau (vitesse de refroidissement à 668°C : 550°C/sec).
(x 200 lumière polarisée).

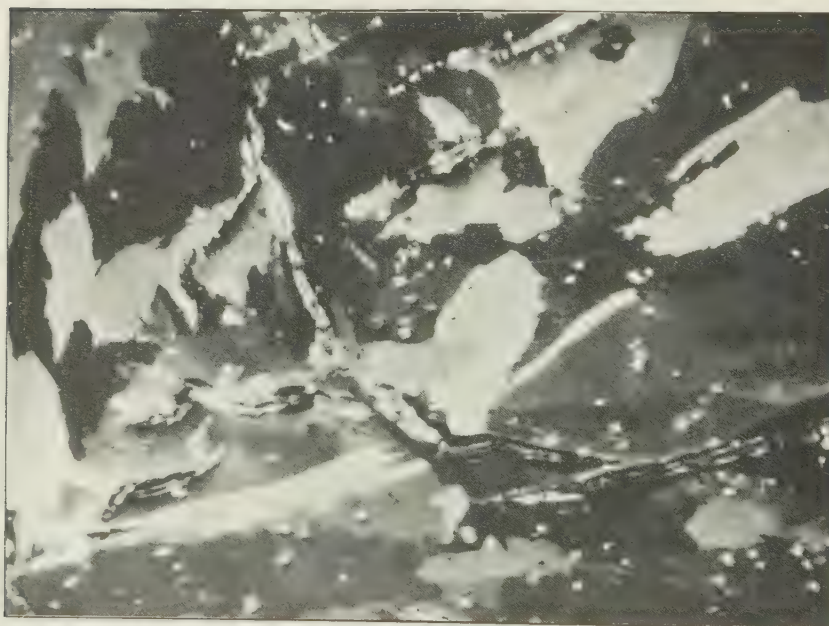
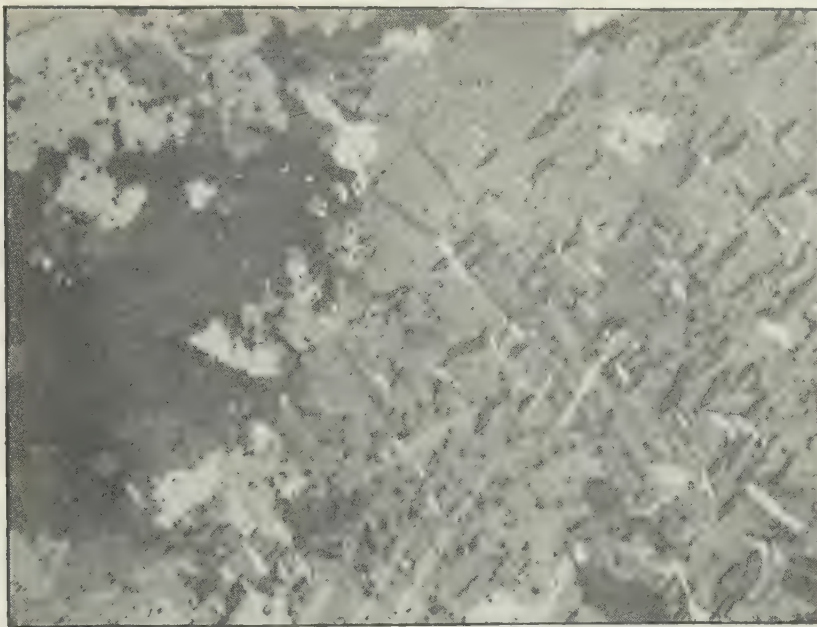
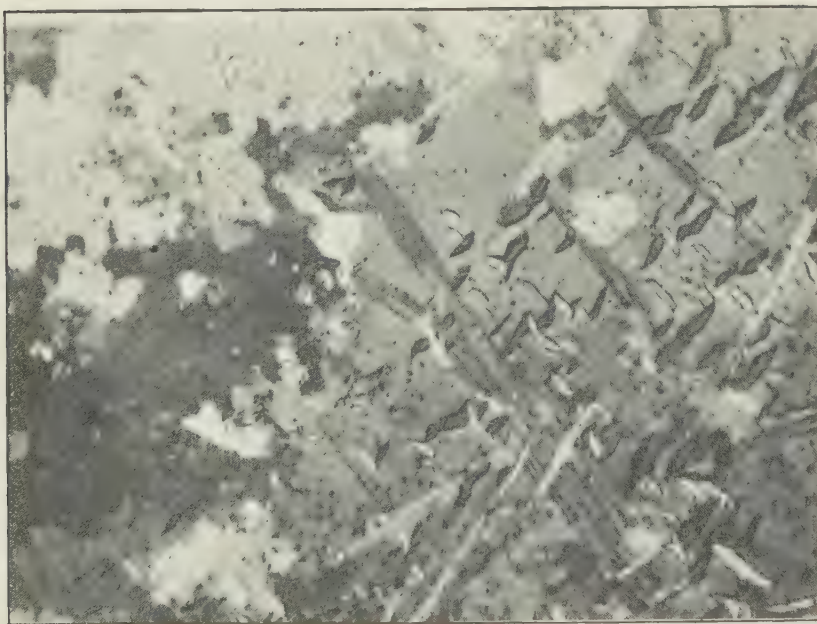


FIGURE 30 - Alliage U-Cr à 0,37 % at. Cr - Recuit 12 heures à 800°C trempé dans une solution aqueuse diluée de chlorure de potassium ; vitesse de refroidissement à 668°C : 800°C/sec).
(x 200 lumière polarisée).



A



B

FIGURE 31 - Micrographies mettant en évidence la formation de la phase α par revenu de la phase β à la température ambiante dans un alliage U-Fe à 0,34 % at. Fe trempé dans l'eau depuis 730°C (vitesse de refroidissement: 450°C/sec à 668°C).
A) revenu de 15 minutes (x 200 lumière polarisée).
B) revenu de 1^h15 (x 200 lumière polarisée).



C

31C) structure α finale (x 200 lumière polarisée oxydation à l'air).

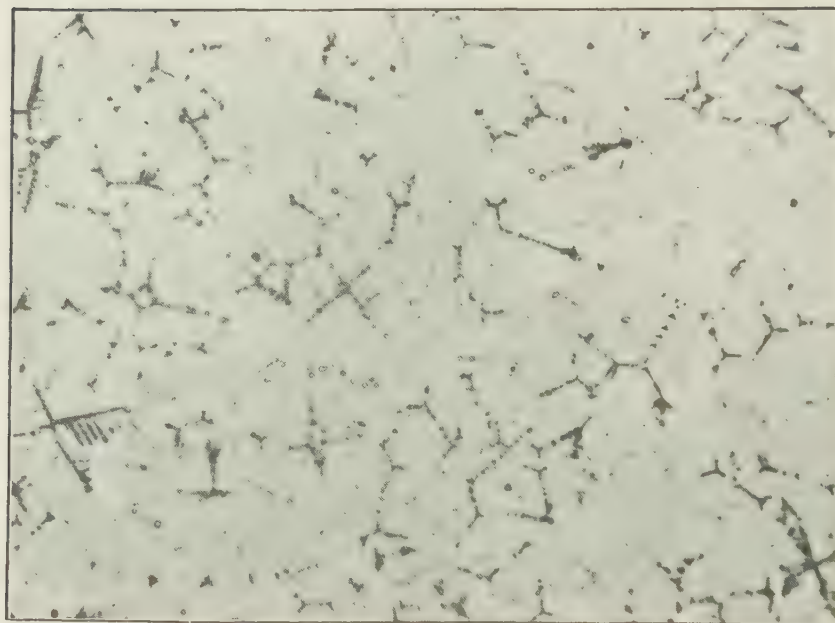


FIGURE 32 - Précipitation de U_6Fe en phase α observée immédiatement après trempe dans un alliage U-Fe à 0,34 % at. Fe trempé dans l'eau depuis 750°C (vitesse de refroidissement : 500°C/sec à 668°C)
(x 500 lumière ordinaire légère oxydation à l'air).

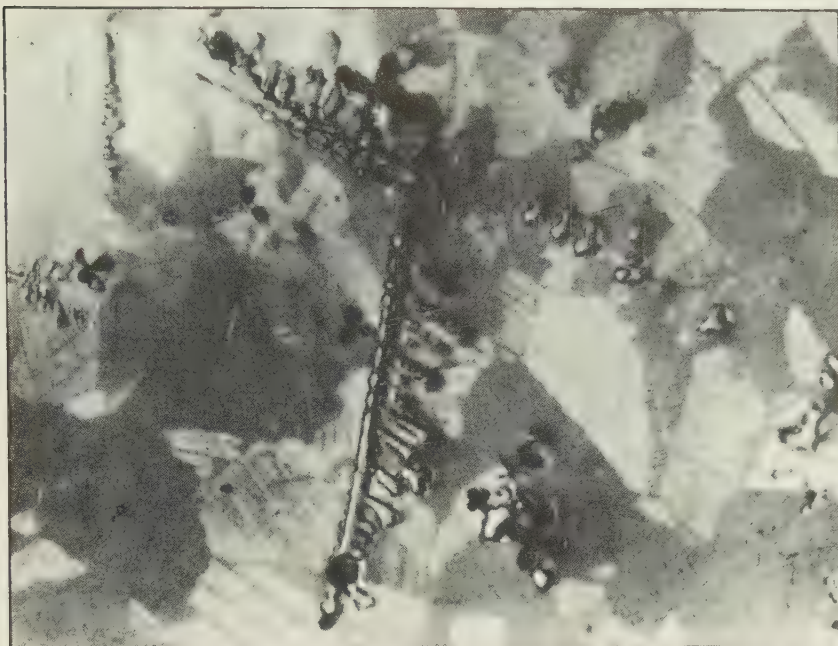


FIGURE 33 - Précipitation de U_3Fe en phase α observée immédiatement après trempe dans un alliage U-Fe à 0,34 % at. Fe trempé dans l'eau depuis 820°C (vitesse de refroidissement : 600°C/sec. à 668°C).
(x 500 lumière ordinaire oxydation à l'air).

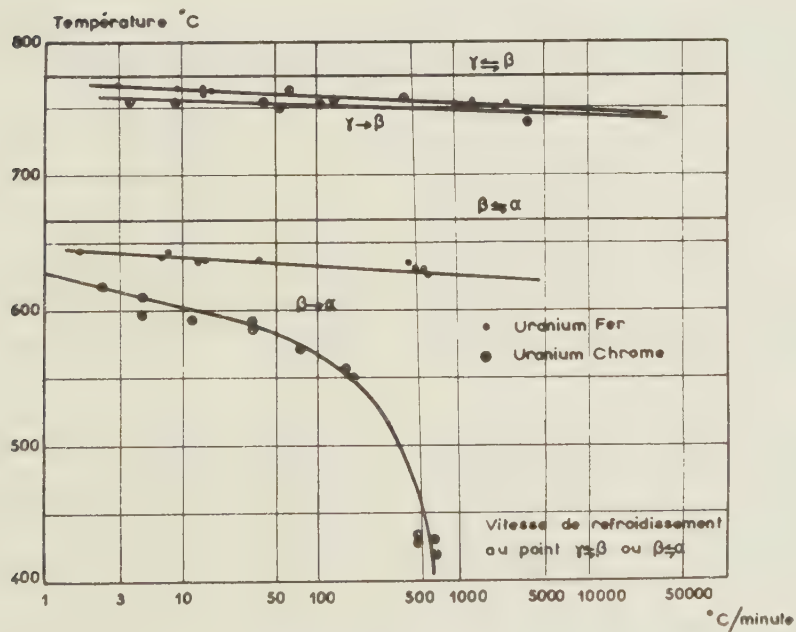


FIGURE 34 - Relation entre la vitesse de refroidissement et la température commençante des transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ dans les alliages U-Cr à 0,37 % at. Cr et U-Fe à 0,34 % at. Fe.

voisins est grande, les macles sont très fines, les contours de grains irréguliers. L'aspect micrographique de la décomposition de la phase β suggérerait l'idée d'une transformation du type martensitique. L'enregistrement microcinématographique prouve qu'il n'en est rien car les aiguilles de phase α croissent d'une manière lente et parfaitement continue.

B - ALLIAGE URANIUM-FER à 0,34 % at. Fe.

Dans les échantillons uranium-fer trempés depuis les domaines β et γ on observe les phases α et β immédiatement après trempe. Sur la micrographie 31 A la phase α se présente sous trois aspects micrographiques différents : en cristaux équiaxes, en écailles et en fines aiguilles.

Les cristaux équiaxes, de structure semblable à celle que l'on observe dans l'uranium pur trempé, se sont formés au cours de la trempe à une température peu inférieure à la température de l'équilibre $U\beta \rightleftharpoons U\alpha$. Les écailles prises dans la matrice β se sont formées par décomposition martensitique de la phase β à basse température. Les aiguilles provenant de la décomposition de la phase β à la température ambiante se forment suivant un mécanisme identique à celui que nous avons décrit dans le cas des alliages uranium-chrome, mais avec une vitesse plus grande.

Lorsqu'on trempe les alliages depuis les domaines β ou γ , après maintien de huit à douze heures dans l'un de ces domaines, on observe immédiatement après trempe, des précipités de U_6Fe aussi bien dans la phase β retenue que dans la phase α formée au cours de refroidissement. Dans la phase β , le précipité est assez fin et il est réparti de façon uniforme dans les grains (figure 31 A). Dans la phase α , il apparaît nettement coalescé (figures 31 C et 32) et il n'occupe aucune position particulière par rapport aux grains. Il présente parfois une allure dendritique (figures 32 et 33). Aucune évolution de la précipitation n'a pu être mise en évidence à la température ambiante après 100 heures d'observation.

Les échantillons d'alliage uranium-fer sont très peu fissurés après trempe.

VI - INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT SUR LA TEMPERATURE DE DEBUT DES TRANSFORMATIONS -

Nous avons déterminé par analyse thermique simple la température commençante des transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ dans les alliages uranium-chrome à 0,37 % at. Cr et uranium-fer à 0,34 % at. Fe pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 1000°C/minute, mesurées selon le cas à la température d'équilibre $\gamma \rightleftharpoons \beta$ ou $\beta \rightleftharpoons \alpha$ (figure 34).

La température de début de la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ est légèrement abaissée lorsque la vitesse de refroidissement augmente dans l'un et l'autre des deux alliages, comme d'ailleurs dans l'uranium pur. Pour une vitesse de refroidissement de 1000°C/minute à 774°C cet abaissement est de 20°C.

Le chrome abaisse considérablement la température de début de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$, même pour de faibles vitesses de refroidissement. L'abaissement est de 35°C pour une vitesse de refroidissement de 1°C/minute à 668°C et de 240°C pour une vitesse de 600°C/minute. Pour les vitesses supérieures à 200°C/minute la température commençante de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ diminue rapidement quand la vitesse de refroidissement augmente.

Dans l'alliage uranium-fer, la température de début de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ diminue lentement quand la vitesse de refroidissement augmente ; cette décroissance est cependant plus rapide que dans le cas de la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$. Cet abaissement, voisin de celui que l'on observe dans le cas de l'uranium pur, est de 40°C pour une vitesse de refroidissement de 700°C/minute à 668°C. La phase β est cependant retenue à la température ambiante par trempe de l'alliage uranium-fer à 0,34 % at. Fe. Il est possible que le brusque abaissement mis en évidence dans le cas des alliages au chrome se produise dans le cas du fer pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/minute.

Ces expériences correspondent à des vitesses de refroidissement relativement faibles. Le montage d'analyse thermique que nous avons utilisé ne permet pas d'immerger l'échantillon dans un liquide. Pour mettre en évidence les transformations qui se produisent au cours des refroidissements plus rapides nous utilisons le dilatomètre de trempe. Nous avons suivi les variations de longueur d'échantillons uranium-chrome à 0,37 % at. Cr au cours de trempes faites dans l'eau depuis les domaines β ou γ .

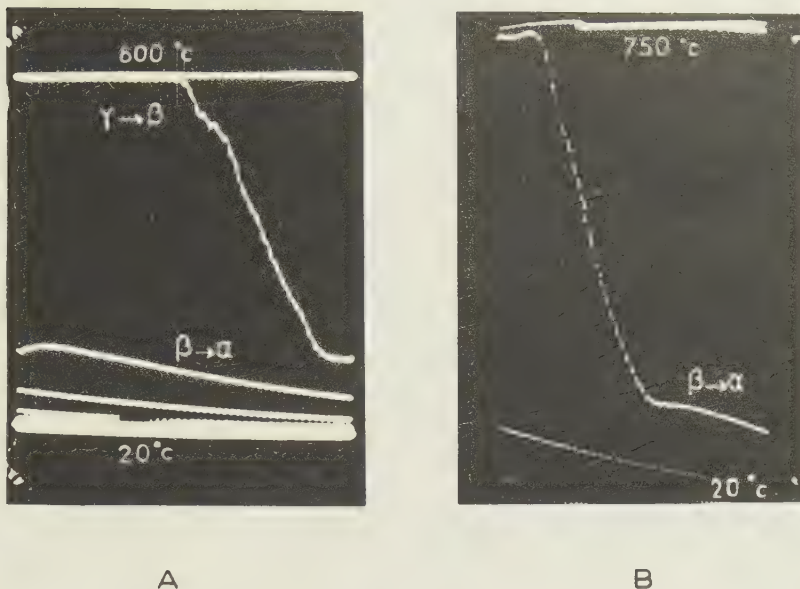


FIGURE 35 - Enregistrements dilatométriques obtenus au moyen du dilatomètre de trempe au cours du refroidissement dans l'eau d'échantillons U-Cr à 0,37 % at. Cr.
 A) refroidissement depuis le domaine γ
 B) refroidissement depuis le domaine β
 (enregistrement sur oscillographe cathodique : balayage de gauche à droite, période : 1 seconde).

Au cours du refroidissement depuis le domaine γ (figure 35 A) une première discontinuité caractérise la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ qui se produit à une température peu inférieure à la température de l'équilibre $U\beta \rightleftharpoons U\gamma$; une seconde discontinuité, qui apparaît aussi au cours des trempes effectuées depuis le domaine β (figure 35 B) met en évidence une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ qui se produit à basse température. Cependant cette transformation ne se produit pas dans toute la masse de l'échantillon car le revenu à la température ambiante met en évidence une phase β retenue.

ALLIAGES URANIUM-MOLYBDÈNE

I - DESCRIPTION DU DIAGRAMME D'ALLIAGES -

Le diagramme d'équilibre uranium-molybdène établi par Saller, Rough et Vaughn (21) est représenté sur la figure 36. Il montre que si le molybdène, isomorphe de l'uranium γ , est miscible en toutes proportions avec l'uranium en structure γ , il est assez peu soluble dans l'uranium β et l'est encore moins dans l'uranium α . La solubilité maximum dans l'uranium β est de 1 % à 665°C, température du premier palier eutectoïde ; la solubilité maximum dans l'uranium α est de 0,5 % à la même température ; la solubilité en phase α décroît très rapidement lorsque la température s'abaisse.

A 665°C intervient une première réaction eutectoïde qui provoque l'apparition de la phase α et la disparition complète de la phase β . A 575°C se situe une deuxième réaction eutectoïde qui fait apparaître la phase ϵ et disparaître totalement la phase γ . La phase ϵ est le composé défini U_2Mo dont la structure quadratique a été établie par Bostrom et Halteman (15). Ses paramètres cristallins sont $a = 3,427 \text{ \AA}$ et $c = 9,834 \text{ \AA}$.

La structure stable à la température ambiante est la structure eutectoïde ($\alpha + \epsilon$). En pratique, on observe des structures métastables intermédiaires, car la réaction qui la produit devient très lente au-dessous de 450°C.

On peut retenir entièrement la phase γ par trempe dans tous les alliages dont la teneur en molybdène atteint ou dépasse 12 at. %. Au cours de son revenu à une température inférieure à 575°C, cette phase s'enrichit progressivement en molybdène par précipitation de la phase α . Lorsque la teneur en molybdène est suffisante, elle s'ordonne pour donner la phase ϵ (16).

Dans le présent travail, nous avons étudié les transformations d'un alliage uranium-molybdène à 2,8 % at. de molybdène, soit 1,15 % en poids, au cours de sa trempe depuis les domaines γ et $\beta + \gamma$ et au cours de son revenu ultérieur à la température ordinaire.

On voit que le point représentatif de cet alliage se situe, sur le diagramme uranium-molybdène (figure 36) très sensiblement au milieu du segment du palier eutectoïde qui est déterminé par le point eutectoïde d'une part et la limite de la phase γ de l'autre. Il est donc relativement plus riche en élément d'alliage que les alliages uranium-chrome et uranium-fer que nous avons étudiés au chapitre précédent.

II - ETUDE DES TRANSFORMATIONS QUI SE PRODUISENT AU COURS DU REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE γ -

Seule la transformation $U\gamma \longrightarrow U\beta$ apparaît, aussi bien sur les courbes d'analyse thermique simple que sur les courbes de dilatométrie de trempe (figure 40), lorsqu'on trempe l'alliage à 2,8 % at. Mo depuis le domaine γ .

La figure 39 montre que la température de début de cette transformation décroît lentement lorsque la vitesse de refroidissement augmente. L'abaissement de cette température est de 110°C pour une vitesse de refroidissement de 700°C/minute à 735°C. On voit que le molybdène produit une influence très nette sur la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ que ne possèdent ni le chrome, ni le fer (chapitre II, paragraphe VI). Nous avons pu mettre en évidence cette transformation par dilatométrie de trempe (figure 40) pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000 °C/minute. Même à la vitesse de refroidissement de 2000°C/sec (120 000°C/minute), on ne peut éviter la formation de phase β dans l'alliage à teneur en molybdène relativement faible que nous avons étudié.

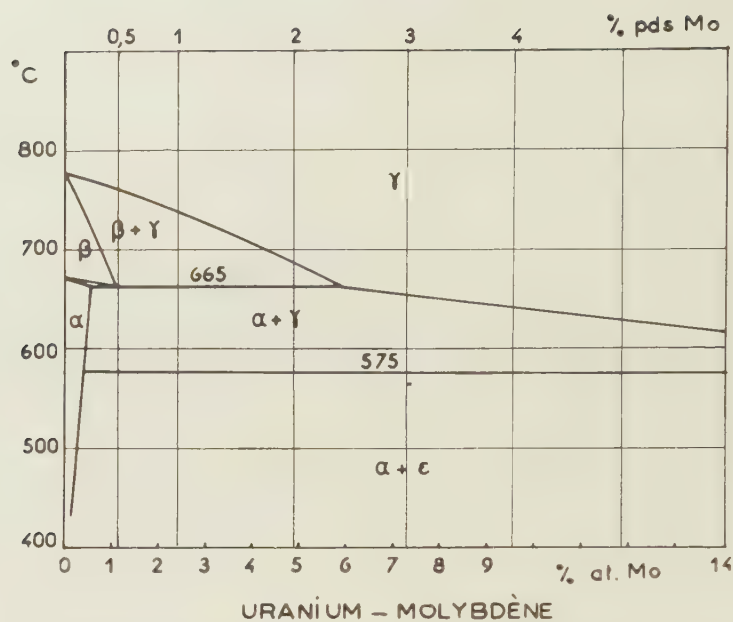


FIGURE 36 - Diagramme uranium-molybdène pour les faibles teneurs en molybdène d'après H.A. Saller, F.A. Rough et D.A. Vaughn (21).

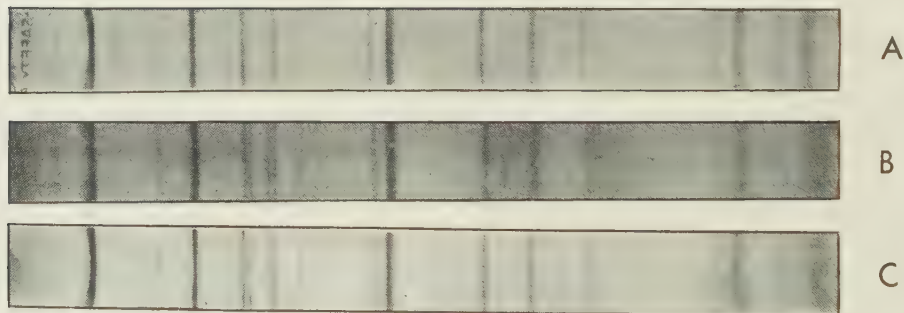
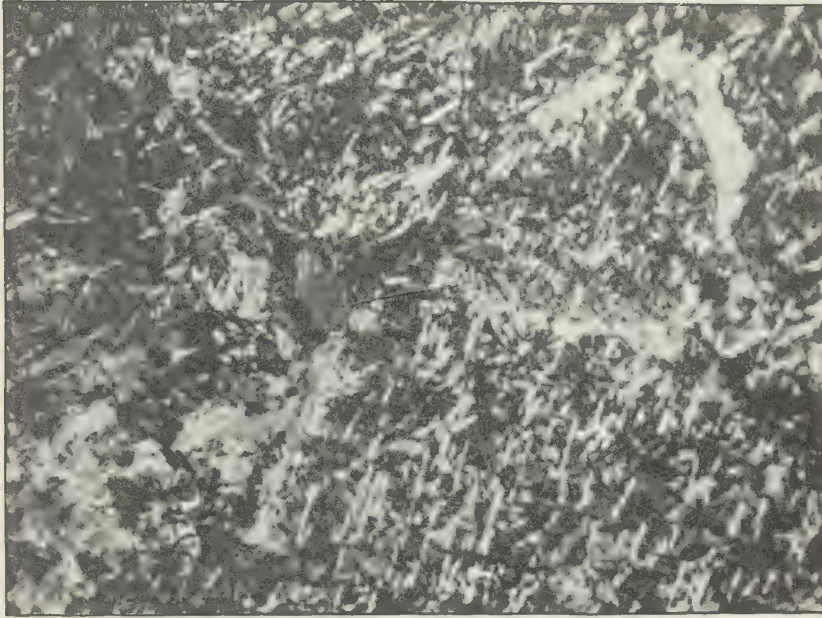
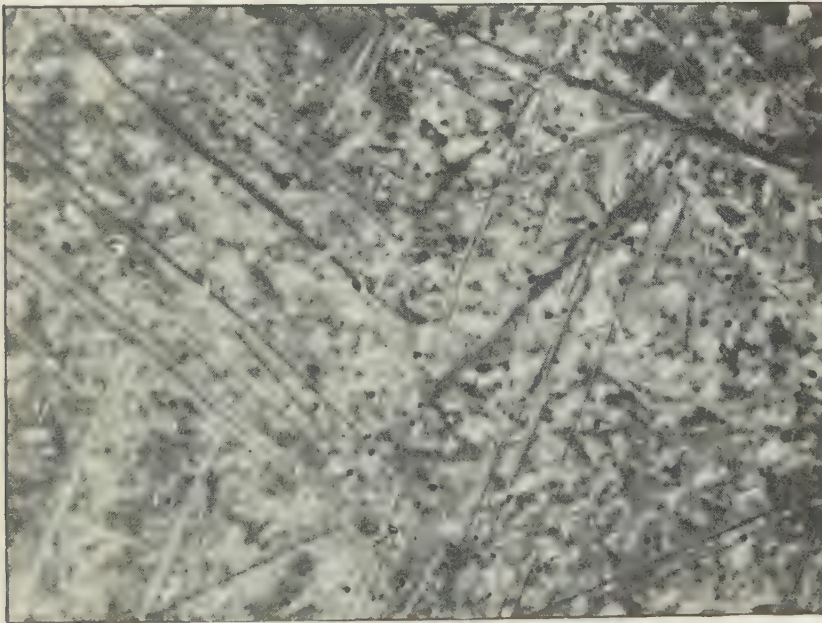


FIGURE 37 - Clichés de Debye-Scherrer par réflexion de la phase α formée dans un alliage U-Mo à 2,8% at. Mo au cours du refroidissement depuis le domaine γ .
 A) alliage brut de coulée.
 B) alliage trempé dans l'huile (vitesse de refroidissement 80°C/sec à 735°C).
 C) alliage trempé dans l'eau (vitesse de refroidissement 700°C/sec à 735°C); le paramètre b est abaissé de 5,856 Å (17) à 5,824 Å.



A

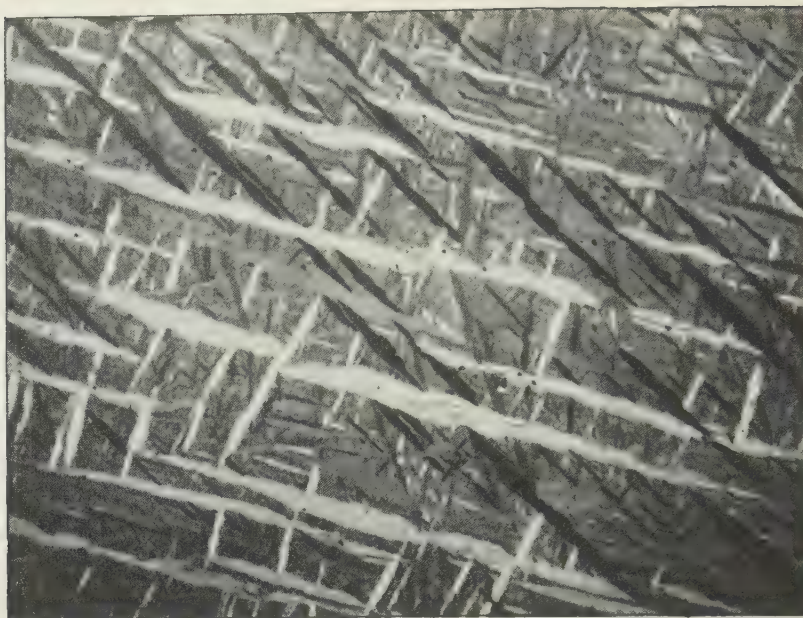


B

FIGURE 38 - Aspects micrographiques d'un alliage U-Mo à 2,8 % at. Mo trempé depuis le domaine γ .

A) refroidissement dans l'argon gazeux (vitesse de refroidissement : 20°C/sec à 735°C).

B) refroidissement dans l'huile (vitesse de refroidissement : 80°C/sec à 735°C).



C

38 C) refroidissement dans l'eau (vitesse de refroidissement $700^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ à 735°C).
($\times 200$ lumière polarisée).

Aux vitesses de refroidissement inférieures à $20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, on obtient surtout la structure eutectoïde ($\alpha + \gamma$). Les clichés de Debye-Scherrer n'ont, en aucun cas, permis de déceler la phase ϵ .

Aux vitesses de refroidissement de $20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ à 735°C (trempe dans l'argon gazeux), on observe de fines aiguilles enchevêtrées de phase α qui se détachent sur un fond d'eutectoïde (figure 38 A). C'est cette structure micrographique que Madame Lehmann (19) appelle structure α -prime.

Pour les vitesses de refroidissement comprises entre $80^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ et $400^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (trempe à l'huile) on obtient des aiguilles longues et fines de phase α qui sont liées par un ciment eutectoïdique (figure 38 B). C'est cet aspect micrographique que Madame Lehmann appelle structure α -seconde.

Aux vitesses de refroidissement supérieures à $400^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, notamment à la vitesse de $700^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ à 735°C , nous obtenons un enchevêtrement très fin d'aiguilles d'aspect martensitique sur lesquelles on peut observer des stries régulières (figure 38 C). Ces aiguilles se détachent sur un fond vraisemblablement constitué par l'eutectoïde ($\alpha + \gamma$).

Ces aiguilles ont des dimensions très variables. Les plus grandes sont orientées suivant trois directions privilégiées. Elles se distinguent très nettement des aiguilles α -seconde de Madame Lehmann et nous les appellerons aiguilles α -tierce.

Il semble que l'on puisse passer de façon continue de la structure α -seconde à la structure α -tierce, car les aiguilles α -tierce paraissent formées par un assemblage très serré d'aiguilles α -seconde. D'autre part, nous pensons que l'on peut rapprocher cette structure de celle des alliages uranium - chrome trempés depuis le domaine γ (figure 26).

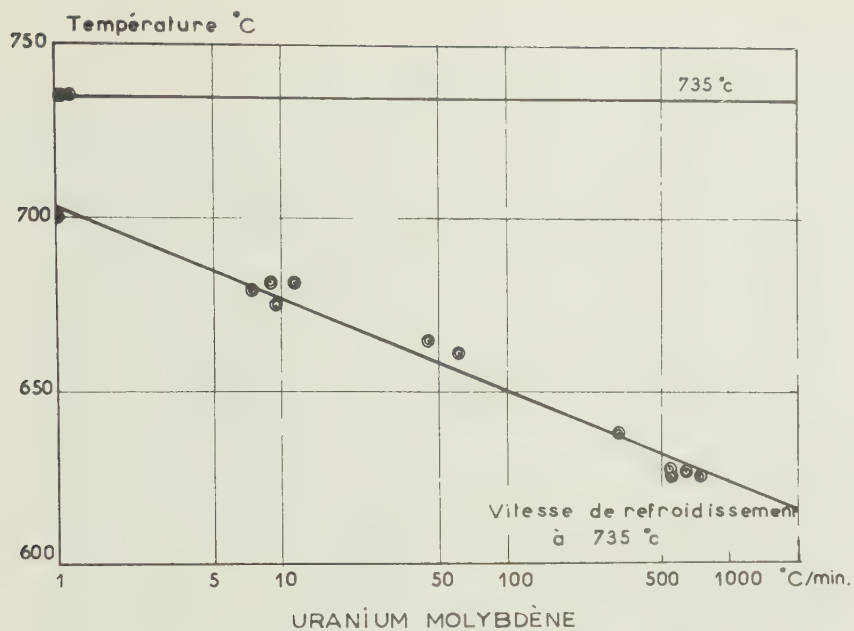


FIGURE 39 - Relation entre la vitesse de refroidissement et la température commençante de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ dans un alliage U-Mo à 2,8%

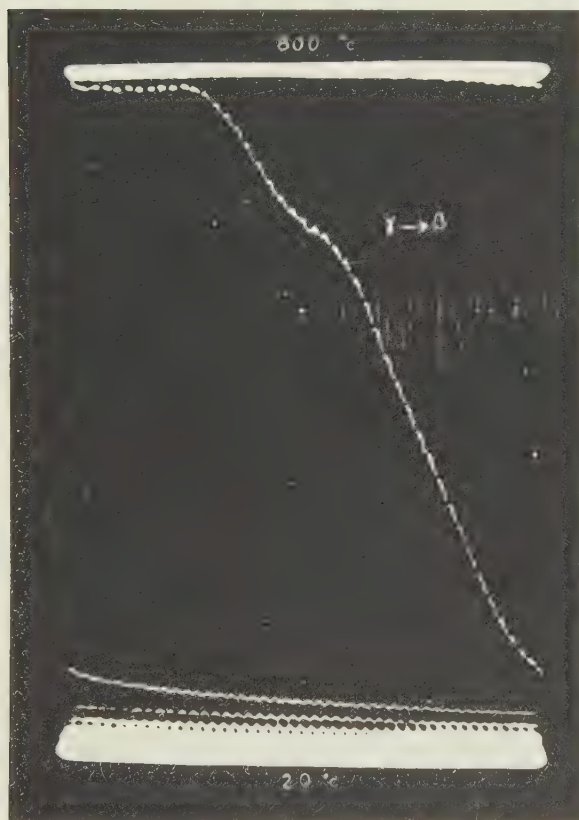


FIGURE 40 - Enregistrement dilatométrique obtenu au moyen du dilatomètre de trempe au cours du refroidissement dans l'eau d'un échantillon U-Mo à 2,8% at. Mo depuis le domaine γ . (Enregistrement sur oscillographe cathodique : balayage de gauche à droite - période : 1 sec).

Dans ces alliages à structure α -tierce, la phase α présente un paramètre b diminué de 0,03 Å environ par rapport à la valeur normale qu'il aurait dans l'alliage refroidi lentement (figures 37 A et C).

Cette conclusion ressort de la comparaison des valeurs que nous avons obtenues pour un alliage trempé en structure α -tierce avec celles que donnent certains auteurs russes, dans un mémoire publié en 1958 (17), pour la structure α normale.

<u>Structure normale</u> (17)	<u>Structure α-tierce</u> (présente étude)
$a = 2,856 \text{ Å}$	$a = 2,856 \text{ Å} \pm 0,002$
$b = 5,856 \text{ Å}$	$b = 5,824 \text{ Å} \pm 0,002$
$c = 4,955 \text{ Å}$	$c = 4,956 \text{ Å} \pm 0,002$

Nos mesures ont été effectuées en utilisant le chlorure de sodium comme étalon.

Cette structure est pratiquement stable à la température ambiante. Les clichés de Debye-Scherrer ne révèlent aucune variation des paramètres, un an après trempe. Le paramètre b reprend sa valeur normale après un revenu de 50 heures à 500°C. Nous pensons que la possibilité de déformation de la maille α dans la direction [010] est liée à la nature métallique de la liaison dans cette direction.

Signalons enfin que Madame Lehmann (18) avait obtenu, par trempe de l'alliage U-Mo à 7 % at. Mo depuis 950°C, une phase α martensitique de structure monoclinique, avec les paramètres suivants :

$$a = 2,858 \text{ Å} ; \quad b = 5,778 \text{ Å} ; \quad c = 4,957 \text{ Å} ; \quad \text{et } \beta = 91^\circ$$

Le paramètre b a diminué de 0,08 Å environ.

Au cours de certaines trempes effectuées depuis le domaine γ , nous avons retenu, à la température ambiante, de faibles quantités de phase β dont nous avons suivi la décomposition par dilatométrie isotherme. Comme dans le cas des alliages uranium-chrome, la phase β formée au cours de la trempe depuis le domaine γ est moins stable que celle qui résulte d'un long maintien dans un domaine de stabilité vraie, ici le domaine $\beta + \gamma$. L'étude du revenu de la phase β retenue par trempe depuis ce domaine de mélange fait l'objet du paragraphe suivant.

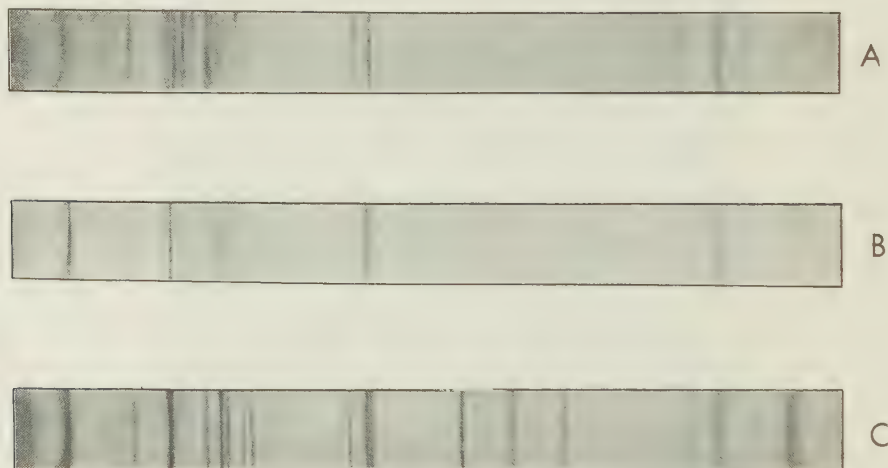


FIGURE 41 - Clichés de Debye-Scherrer par réflexion effectués sur les phases obtenues après trempe suivie d'un revenu à la température ambiante d'un alliage U-Mo à 2,8 % at. Mo.

Phases observées :

A) immédiatement après trempe : $\alpha + \beta$

B) après trempe suivie d'un revenu de 200 heures à la température ordinaire $\alpha + \beta$

C) après trempe suivie d'un revenu de 500 heures à la température ambiante α seule.



FIGURE 42 - Aspect micrographique d'un alliage U-Mo à 2,8 % at. Mo trempé depuis le domaine $\beta + \gamma$ puis revenu à la température ambiante.
(x 200 lumière polarisée).

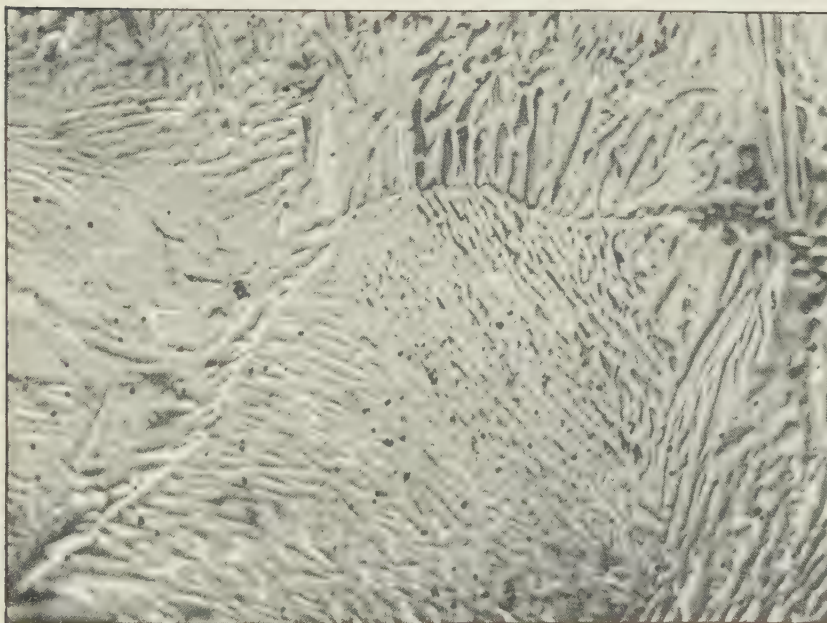


FIGURE 43 - Aspect micrographique d'un alliage U-Mo à 2,8 % at. Mo trempé depuis le domaine $\beta + \gamma$ dans le cas où une contraction a été enregistrée par dilatométrie au cours du revenu à la température ambiante.
(x 200 lumière polarisée).

III - ETUDE DU REVENU APRES TREMPE DEPUIS LE DOMAINE $\beta + \gamma$ -

La phase β peut être retenue à la température ambiante par trempe d'un alliage uranium-molybdène à 2,8 % at. Mo depuis le domaine $\beta + \gamma$.

Sur le cliché de Debye-Scherrer par réflexion obtenu immédiatement après trempe on observe les raies de la phase β et de la phase α . Aucun déplacement de raies n'est mis en évidence. La phase β n'est retenue par trempe que pour des vitesses de refroidissement supérieures à 100°C/sec environ. Les trempes dans l'huile ne sont pas assez rapides.

La phase β retenue se transforme en phase α à la température ambiante de façon très lente. Nous avons suivi sa décomposition en effectuant des clichés de Debye-Scherrer à intervalles réguliers sur un échantillon trempé dans l'eau depuis 700°C. Les raies de la phase β ont complètement disparu 18 jours après trempe (figure 41). Nous n'avons pratiquement pas pu suivre la transformation $U\beta \longrightarrow U\alpha$ par dilatométrie isotherme à cause de son extrême lenteur. Dans un cas, cependant, nous avons observé une contraction d'une durée de 100 heures environ. La loi de contraction, identique à celle que nous avons établie dans le cas des alliages uranium-chrome, est :

$$\text{Log} \frac{x}{100 - x} = kt + c$$

Après polissage électrolytique les échantillons trempés depuis le domaine $\beta + \gamma$ sont recouverts d'une légère couche d'oxyde, très difficile à éliminer complètement.

Il est cependant possible de distinguer sur la micrographie 42 une structure de phase α , à grains allongés, obtenue après disparition de la phase β sur le cliché de Debye-Scherrer.

Dans le cas où une contraction a été enregistrée par dilatométrie au cours du revenu à la température ambiante, nous avons observé une structure particulière (figure 43) accompagnée, sur certaines plages, d'aiguilles très fines, du type α -seconde.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1°) L'addition de chrome ou de fer à l'uranium nous a permis de retenir, à la température ambiante, la structure β par trempe depuis les domaines β ou γ . Nous avons mis en évidence l'action du chrome aux très faibles teneurs. La vitesse limite de refroidissement permettant de retenir la phase β est $100^\circ\text{C}/\text{seconde}$ environ.

2°) La phase β ainsi retenue se décompose à la température ambiante. Nous avons suivi cette décomposition par dilatométrie isotherme et microcinématographie. Elle suit des lois différentes dans le cas des alliages uranium-chrome et dans celui des alliages uranium-fer. La stabilité de la phase β retenue dépend des conditions de trempe et de la teneur en élément d'alliage. La phase β obtenue par trempe depuis le domaine β est plus stable que celle qui a été formée au cours de la trempe depuis le domaine γ . Dans le cas de ces dernières trempes, la stabilité augmente avec la vitesse de refroidissement en passant par un maximum qui est de 70 heures dans l'alliage uranium-chrome à 0,37 % at. Cr pour une vitesse de refroidissement de $1500^\circ\text{C}/\text{sec}$ environ.

3°) Les échantillons uranium-chrome et uranium-fer trempés à partir des domaines β ou γ contiennent, en fin de trempe, de la phase α formée au cours du refroidissement. Dans le cas des alliages uranium-chrome, cette phase α est sursaturée en chrome lorsque la vitesse de refroidissement dépasse $400^\circ\text{C}/\text{seconde}$. Nous n'avons pas observé ce phénomène dans le cas des alliages uranium-fer. Nous avons suivi la précipitation du chrome à la température ambiante par dilatométrie isotherme.

4°) Le chrome est un stabilisant de la phase β plus efficace que le fer, mais il provoque une fissuration importante.

5°) Les phénomènes qui se produisent au cours de la trempe depuis le domaine γ des alliages uranium-chrome à faible teneur seraient les suivants :

Tableau 5

Vitesse de refroidissement	800°C	20°C
Supérieure à $400^\circ\text{C}/\text{sec}$	$\text{U } \gamma \longrightarrow \text{U } \beta$ $\text{U } \gamma \longrightarrow \text{U } \beta \longrightarrow \text{U } \alpha$	$\text{U } \beta$ métastable $\text{U } \alpha$ sursaturé en chrome
Comprise entre 100 et $400^\circ\text{C}/\text{sec}$	$\text{U } \gamma \longrightarrow \text{U } \beta$ $\text{U } \gamma \longrightarrow \text{U } \beta \longrightarrow \text{U } \alpha$	$\text{U } \beta$ métastable $\text{U } \alpha$ + chrome
Inférieure à $100^\circ\text{C}/\text{sec}$	$\text{U } \gamma \longrightarrow \text{U } \beta \longrightarrow \text{U } \alpha$	$\text{U } \alpha$ + chrome
Revenu à la température ambiante	$\text{U } \alpha$ sursaturé en chrome $\text{U } \beta$ métastable	$\text{U } \alpha$ + chrome $\text{U } \alpha$ + chrome

Les phénomènes qui se produisent dans l'alliage uranium-fer au cours de la trempe et du revenu à la température ambiante sont analogues. Cependant le composé U_6Fe précipite au cours de la trempe quelle que soit la vitesse de refroidissement et l'on n'observe pas de phase α sursaturée en fer.

6°) La trempe des alliages uranium-molybdène à 2,8 % at. de molybdène depuis le domaine γ ne permet pas de réaliser la transformation directe $\gamma \longrightarrow \alpha$, du moins pour les vitesses de refroidissement

inférieures à $2000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$. Il se forme toujours de la phase β au cours du refroidissement. Mais cette phase β , particulièrement instable, se transforme pendant le refroidissement, à basse température, en une phase α martensitique caractérisée par une importante contraction de la maille dans la direction $[010]$. Cette contraction est d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement est plus élevée.

7°) La trempe des mêmes alliages U-Mo à 2,8 % depuis le domaine d'équilibre du mélange $\beta + \gamma$ permet de conserver la phase β à la température ordinaire, dès l'instant que la vitesse de refroidissement est supérieure à $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$. Cette phase β se transforme très lentement en phase α . On retrouve cette propriété des alliages uranium-chrome de donner, par trempe depuis un domaine où la phase β est stable, une phase β beaucoup plus stable que celle que l'on peut obtenir par trempe depuis le domaine γ .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. BIGOT et R. FAIVRE - Comptes rendus, 240, 1955, p. 774. Revue de Métallurgie 53, 1956, p. 131. Symposium on production, properties and applications of alloy and special steels. National Metallurgical Laboratory Jamshedpur India (février 1956) p. 362 à 373 publié en 1958.
- (2) R. BIGOT - A paraître.
- (3) A. ROBILLARD, R. BOUCHER, P. LACOMBE - Métaux, Corrosion, Industries, n° 375, 1956, p. 433.
- (4) J. THEWLIS - Acta Crystallographica, 5, 1952, p. 790.
- (5) A. WILSON et R. RUNDLE - Acta Crystallographica, 2, 1949, p. 126.
- (6) G. DONZE - Thèse Nancy, 1958.
- (7) J. DELAPLACE et R. BIGOT - A paraître.
- (8) D. WHITE - Trans. AIME, 1955, p. 1221.
- (9) B. W. MOTT et H. R. HAINES - A. E. R. E. M/R 1211 -
- (10) J. BELLOT, A. BLANCHON, R. CHAZOT, P. DOSIERE, J. M. HENRY, M. COLAS - Comptes rendus, 246, 1958, p. 3063.
- (11) W. A. JOHNSON - Trans. AIME, 150, 1942, p. 208.
- (12) J. B. AUSTIN et R. L. RICKETT - Trans. AIME, 135, 1939, p. 396.
- (13) C. CRUSSARD et J. PHILIBERT - Revue de Métallurgie, 53, 1956, p. 973.
- (14) R. W. CAHN - Acta Metallurgica, 1, 1953, p. 49.
- (15) W. A. BOSTROM et E. K. HALTEMAN - NESC 12, mars 1957.
- (16) G. DONZE et G. CABANE - C. E. A. Rapport intérieur MCA. 685.
- (17) KONOBEVSKY, ZAIMOVSKY, LEVITSKY, SOKURSKY, CHEBOTAREV, BOBKOV, EOGROV, NIKOLAEV, IVANOV - A/Conf. 15/P/2230 USSR 7 Juillet 1958.
- (18) Mme J. LEHMANN - Comptes rendus, 248, 1959, p. 2098.
- (19) Mme J. LEHMANN - Revue de Métallurgie 56, 1959, p. 457.
- (20) H. A. SALLER et F. A. ROUGH - AEC Report BMI 100, 1955.
- (21) H. A. SALLER, F. A. ROUGH et D. A. VAUGHON - AEC Report BMI 72, 1951.
- (22) J. DELAPLACE et R. BIGOT - Comptes rendus, 248, 1959, p. 2000
- (23) R. FAIVRE et R. BIGOT - Rapport intérieur DMCA 1^{er} semestre 1957.
- (24) R. BIGOT - Bull. Soc. Chim. France 1959, p. 1446.
- (25) J. DELAPLACE - Ibid. p. 1446.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>PREMIER CHAPITRE - APPAREILLAGE ET METHODES</u>	5
I - Fabrication des alliages	5
II - Usinage des échantillons	5
III - Description du four de trempe	5
IV - Dispositif de mesure et d'enregistrement	8
V - Manipulation	9
VI - Mesures des vitesses de refroidissement	9
VII - Décapage et polissage des échantillons	10
VIII - Détermination de la nature des phases en présence	10
IX - Etude du revenu	13
X - Analyse thermique simple	14
XI - Dilatométrie de trempe	15
XII - Contrôle des radiations	16
<u>DEUXIEME CHAPITRE - ALLIAGES URANIUM-CHROME et URANIUM-FER</u>	17
I - Variétés allotropiques de l'uranium	17
II - Diagrammes d'équilibre des alliages uranium-chrome et uranium-fer	17
III - Phases obtenues après trempe et après revenu	18
IV - Etude cinétique de la transformation par dilatométrie isotherme	21
V - Etude microcinématographique	27
VI - Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de début de transformation	38
<u>TROISIEME CHAPITRE - ALLIAGE URANIUM-MOLYBDENE</u>	41
I - Description du diagramme d'alliage	41
II - Etude des transformations qui se produisent au cours du refroidissement depuis le domaine γ	41
III - Etude du revenu après trempe depuis le domaine $\beta + \gamma$	48
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	49

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DES RADIOELEMENTS A LA DETERMINATION
DES EPAISSEURS ET DES DENSITES

Vu et approuvé
Nancy, le 17 Septembre 1959
Le Doyen de la Faculté des Sciences
E. URION

Vu
et Permis d'imprimer :
Nancy, le 19 Septembre 1959
Le Recteur de l'Académie de Nancy
G. MAYER

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n°148 — 1960

